Chem 144 i

Herrn D. [illegible]

verehrungsvoll vom

Verleger.

LEHRBUCH

DER

CHEMIE

VON

DR. FERDINAND HILLER,
PROFESSOR AN DER CANTONSSCHULE IN CHUR.

MIT 171 ORIGINALABBILDUNGEN IN HOLZSCHNITT UND EINER TAFEL IN FARBENDRUCK.

LEIPZIG,
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN.
1863.

Chem. 144 i

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

G

MEINEM

HOCHVEREHRTEN LEHRER

DEM

HERRN F. WÖHLER

PROFESSOR DER CHEMIE IN GÖTTINGEN

Bayerische
Staatsbibliothek
München

IN DANKBARKEIT

HILLER.

81

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorwort.

Dieses Buch unterscheidet sich wesentlich von allen Lehrbüchern der Chemie. Die üblichen Entschuldigungen in Betreff seines Erscheinens sind daher überflüssig. Doch will ich bemerken, dass ich anfangs eigentlich nicht die Absicht hatte, dem vorliegenden Buch die Gestalt eines Lehrbuches zu geben; es sollte weiter nichts als »eine ausführliche Anleitung zur Anstellung der beim Vortrag über Chemie nothwendigen Experimente« werden. — Bei der kurzen Zeit, die viele der zu chemischen Vorträgen berufenen Lehrer auf das Studium dieses Zweiges der Naturwissenschaft verwenden können, ist es kaum möglich, dass sie von Anfang an die Umsicht mitbringen, welche nöthig ist, während des Experimentirens alle wesentlichen Momente so aufzufassen, dass sie die Schüler auch darauf aufmerksam machen können. Ausser der Zurichtung der Apparate und der Ausführung der Experimente sollte daher das Buch noch eine ausführliche Erklärung der die Experimente begleitenden chemischen Vorgänge enthalten. Bei diesen Erklärungen war ich bestrebt, die in der Chemie herrschenden Hypothesen und die verschiedenen, sich selbst überstürzenden Theorien, so weit als thunlich, auszuschliessen und in den Erklärungen nicht weiter zu gehen, als man bei dem gegenwärtigen Stand der Chemie gehen darf; stets eingedenk, dass in den exacten Wissenschaften Erklären nichts anders heisst, als etwas Unbekanntes von einem Bekannten ableiten. In diesem Bestreben wurde mir die jetzt übliche chemische Nomenclatur, welche im Wesentlichen die Atomistik und Binärtheorie zur Grundlage hat, eine Hypothese und Theorie, die ich bei der Darlegung der Processe vor Allem vermeiden wollte, bald zu einem unüberwindlichen Hinderniss. Ich wäre daher vielfach zu Abweichungen gezwungen gewesen, die ohne ausführliche Begründung und ohne mit einander im Zusammenhang zu stehen, nur wenig verständlich gewesen wären, und so entschloss ich mich endlich zu dem Versuch, die Lehren

der Chemie systematisch ohne jene Hypothese und Theorie zu entwickeln. — Bei theoretischen Betrachtungen wurde nur auf durch Analogien gerechtfertigte Theorien eingegangen, wie überhaupt in dem vorliegenden Buch den Analogien vor allem Andern Rechnung getragen wurde.

Ich war bestrebt die Chemie in scharfen Umrissen darzustellen; alles nicht unmittelbar zu ihr gehörige wurde daher streng ausgeschlossen. Eine Einflechtung technischer, medicinischer, pharmaceutischer Regeln, wie diess in den meisten Lehrbüchern der Chemie zum Nachtheil der Uebersichtlichkeit zu geschehen pflegt, wurde ganz vermieden. Da ich voraussetze, dass der Techniker im Besitz einer Technologie, der Mediciner in dem einer Arzneimittellehre und der Pharmaceut in dem einer Pharmacopöe ist, so möchte sich vorliegendes Buch eben so gut für diejenigen eignen, welche die Chemie als Hülfswissenschaft erlernen wollen, als für solche, die sich ausschliesslich mit derselben zu befassen gedenken.

Für sehr wesentlich halte ich, dass der Schüler auch den praktischen Nutzen einer Wissenschaft von Anfang an kennen lerne. Aus diesem Grunde wurde bei Besprechung der einzelnen Stoffe stets ihrer Bedeutung für Technik, Medicin etc. Erwähnung gethan. In einzelnen Fällen, wie z. B. bei der Metallurgie des Aluminiums und der Galvanoplastik bin ich von dem oben ausgesprochenen Grundsatz abgewichen, weil ich diese Gegenstände für besonders geeignet halte, um dem Schüler begreiflich zu machen, wie wissenschaftliche Errungenschaften, ohne dass man anfänglich eine Ahnung davon hat, plötzlich praktische Bedeutung gewinnen können.

Ich habe die chemischen Processe ausführlicher besprochen, wie diess in irgend einem andern Lehrbuch geschehen ist und glaube daher, dass, wenn es sich um ein gründliches Verstehen handelt, ohne welches eine erspriessliche Anwendung des Erlernten nicht möglich ist, vorliegendes Buch auch zum Selbststudium empfohlen werden kann.

Unter den Hypothesen, die für die Chemie von Bedeutung sind, steht die Atomistik, welche zu Anfang dieses Jahrhunderts auftauchte, oben an. Obgleich ihre Aufnahme nicht der Art war, um ihr eine grosse Zukunft zu weissagen, so erfreute sie sich doch schon nach einigen Jahren der allgemeinsten Anerkennung. — Dieses rasche Umsichgreifen der Atomistik ist begreiflich, aber man würde einen grossen Fehlschluss machen, wenn man darin einen Beleg für die Güte der Hypothese finden wollte. Zu einer Zeit, wo man nur die einfachsten Verbindungen zu analysiren im Stande war, konnte

man sich allerdings das merkwürdige Gesetz der festen Proportionen, nach welchen chemische Verbindungen und Zersetzungen vor sich gehen, durch die Atomistik versinnlichen, indem sie eine Art bildlicher Beschreibung jenes Factums giebt. Zu jener Zeit schien es allerdings, als ob die Materien nur nach einfachen, bestimmten Gewichtsverhältnissen an chemischen Reactionen Antheil nähmen. Wenn man diese Gewichtsverhältnisse den Atomen beilegt, und nun weiter annimmt, dass sich dieselben nur nach einfachen Verhältnissen aneinander anlegen können, so wären allerdings umgekehrt die festen Verhältnisse, nach welchen sich die Materien mit einander vereinigen, einigermassen erklärt. Obgleich es nun mit einer derartigen Erklärung nicht weit her ist, denn man geht zunächst von den ganz undenkbaren Atomen aus, und macht ausserdem noch die Annahme, dass sich dieselben nur nach einfachem Verhältniss aneinander anlegen können, so hätte sie doch einige Berechtigung, wenn nur die letztere Annahme, wie sich durch die neuere Chemie herausgestellt hat, nicht ganz unzulässig wäre.

Will man aber weiter annehmen, dass es eben eine Eigenschaft der Atome sei, sich in solchen Gruppen aneinander anlegen zu können, wie man sie sich in den organischen Verbindungen oder in den Silicaten denkt, so kann wohl von einer Erklärung nicht mehr die Rede sein. — Der Hauptgrund der grossen Verbreitung dieser Hypothese liegt sicherlich nicht in ihrer Fruchtbarkeit, sondern darin, dass *Berzelius* seine Mischungsgewichte Atomgewichte nannte, und in seinen chemischen Formeln den Zeichen die Bedeutung von Atomen gab. — Die Atomistik selbst war jedoch bei der Feststellung der Mischungsgewichte von geringer Bedeutung. *Berzelius* trug schon damals, so weit es eben möglich war, der Dichte der gasförmigen Elemente oder was dasselbe ist, der Thatsache, dass gassförmige Körper nur nach sehr einfachen Verhältnissen ihrer Volume an chemischen Reactionen theilnehmen, volle Rechnung. Im Uebrigen liess er sich von den Analogien leiten, welche die Elemente in ihrem chemischen Verhalten zeigten und nur durch seinen Scharfblick im Erkennen dieser Analogien wurde das Grosse geleistet, nicht durch die Atomistik. Auch der Umstand, dass ein Mann, wie *Berzelius*, die atomistische Hypothese annahm, ist kein Beweis für ihre Vortrefflichkeit, denn auch *Newton* huldigte der Emanationstheorie, und noch lange nach *Fresnel* gab es unter den namhaftesten Gelehrten warme Vertheidiger dieser jetzt völlig verlassenen Hypothese.

Besonders geeignet hält man die Atomistik zur Erklärung zweier That-

sachen, nämlich zur Erklärung der multiplen Proportionen und zur Erklärung der Isomerie organischer Verbindungen. Die verschiedenen Eigenschaften dieser letztern glaubt man überhaupt nur durch die Atomistik erklären zu können, und erblickt in dem Bestehen dieser Verbindungen sogar den unumstösslichen Beweis für eine bestimmte Gruppirung der Atome in den zusammengesetzten Körpern.

Was die multiplen Proportionen anbelangt, so ist zunächst gar nicht einzusehen, dass, da sich nun einmal an 1 Atom Stickstoff 1, 2, 3, 4 und 5 Atome Sauerstoff anlagern können, sich nicht auch etwa an 3 Atom Stickstoff 4, 5, 7 Atome Sauerstoff sollten anlegen können; sind ja doch nach der Atomenlehre z. B. im Cinnamyl an 18 Atome Kohlenstoff 7 Atome Wasserstoff und im Melissyl an 60 Atome Kohlenstoff 59 Atome Wasserstoff angelagert. Warum sollen sich nun an 97 Atome Stickstoff nicht 99 Atome Sauerstoff anlagern können?

Die multiplen Proportionen folgen ganz nothwendig aus dem *Gay-Lussac*'schen Gesetz, sobald dasselbe nur nicht einseitig aufgefasst wird. Aus der Zusammenstellung der Verbindungen von Nitrogen und Oxygen Seite 236 geht diess klar hervor. Dazu kommt aber noch, dass sich die atomistischen Formeln nur sehr schwer, insofern Condensationen mit im Spiele sind, mit jenem Gesetze vereinigen lassen.

Es wird häufig als etwas Besonderes hingestellt, dass sich mit einer Verbindung ein solches Element vereinigt, was schon in der Verbindung enthalten ist, wodurch eben die multiplen Proportionen zu Stande kommen. Allein es ist diess durchaus kein anderer Fall, als wenn sich mit einer Verbindung aus einem elektropositiven und elektronegativen Element noch ein anderes elektronegatives Element vereinigt, z. B.: $P\,Cl_5$ und $P\,Cl_3O$. Nur kommen letztere Fälle weniger häufig vor, weil das eine oder andere der elektronegativen Elemente mit dem elektropositiven für sich in Wechselwirkung treten kann. — Allgemeiner wurden diese Verhältnisse Seite 21 besprochen.

Die zweite Thatsache findet in der Atomistik nur dann eine Erklärung, wenn man bei chemischen Reactionen durchaus nichts anderes als die Massen in Betracht zieht; aber die Zeit sollte füglich vorüber sein, wo man sich begnügt die quantitative Zusammensetzung eines Körpers ermittelt, und nach irgend einer Regel eine atomistische Formel zuwege gebracht zu haben. Käme bei einer chemischen Reaction nichts in Betracht, als das Gewichtsverhältniss der Bestandtheile, und wäre die atomistische Hypothese etwas mehr als Hypothese,

so wäre man mit der Aufstellung der Formel allerdings nahe am Ziel des menschlichen Wissen angelangt. Aber schon der Umstand, dass die Mischungsgewichte in einem nahen Zusammenhang stehen mit den Wärmecapacitäten, dass sich danach in vielen Fällen die bei chemischen Reactionen freiwerdenden Wärmemengen genau bestimmen lassen, zeigt, dass bei chemischen Reactionen, ausser der Quantität noch Anderes zu berücksichtigen ist. Man weiss, dass wenn man auf ein Salz ein Oxyd (eine Base) oder ein Metall einwirken lässt, nur der Unterschied der Reactionswärme der beiden Oxyde oder der beiden Metalle, welche hier in Betracht kommen, auftritt; und dass, wenn doppelte Zersetzung stattfindet, in der Regel nur die Wärme frei wird, welche durch eine allenfallsige Aenderung des Aggregatzustandes bedingt wird, denn um so grösser das Mischungsgewicht eines der betreffenden Elemente ist, um so kleiner ist seine Wärmecapacität. Hier möchte ich nur noch auf die Relation zwischen der Quantität der bei der Elektrolyse abgeschiedenen Bestandtheile und der auftretenden Wärmemenge, welche Seite 9 bis 15 ausführlich besprochen wurde, hinweisen.

In Folge der Wärme oder aus andern Gründen, tritt bei chemischen Reactionen aber häufig noch Licht und Elektricität auf sowie Aenderung in den Aggregatzuständen; für dieses Alles hat die Atomistik auch keinen Schatten von Erklärung; ja die atomistische Theorie hat mit diesen Erscheinungen nicht den geringsten Zusammenhang.

Als Beispiel von zwei isomeren organischen Verbindungen mögen folgende dienen:

ameisensaures Aethyl: $(C_4H_5)O, (C\ H\)O_3 = C_5H_6O_4$

essigsaures Methyl: $(C_2H_3)O, (C_3H_3)O_3 = C_5H_6O_4$.

Das Aethyl und Formyl zusammen enthalten allerdings gleich viele Atome Wasserstoff und Kohlenstoff, wie das Methyl und Acetyl; da aber das Aethyl vom Methyl, sowie das Formyl vom Acetyl verschieden ist, kann es da auffallen, dass auch die beiden Salze verschiedene Eigenschaften haben? Im Acetyl sind 3 Atome Carbon als elektronegativ, im Formyl nur eines enthalten u. s. w. u. s. w. Allgemeiner sind diese Verhältnisse in der Einleitung Seite 8 behandelt. Sobald man die chemischen Verbindungen nicht durch Aneinanderlagerung von Atomen entstanden denkt, muss man bei den chemischen Processen nothwendig vollständige Durchdringung der Materien annehmen. Wenn ich nun dennoch sage, im Aethylsulfat z. B. sei Aethyl enthalten, so hat diess durchaus keine andere Bedeutung, als wenn ich sage, das Wasserstoffsulfat

enthalte Wasserstoff. Es ist hier nur so viel darunter zu verstehen, dass wenn man auf das Sulfat einen dem Wasserstoff analogen Körper einwirken lässt, daraus unter gewissen Bedingungen Wasserstoff abgeschieden wird, wie diess z. B. durch Zink der Fall ist. Hier aber tritt nicht nur Zink an die Stelle des Wasserstoffs, sondern es wird auch eine ganz bestimmte Wärmemenge frei, und zwar tritt in diesem Fall nach *Woods* Untersuchungen genau die Verbindungswärme des Zinks minus der des Wasserstoffs auf. Der Wasserstoff kann nur dadurch frei werden, dass ihm wieder so viel Wärme zugeführt wird, als er bei seiner Reaction erzeugte. — Da der Wasserstoff hier nicht als Element, sondern bloss als Materie überhaupt in Betracht kommt, so kann das Gesagte auf alle Reactionen Anwendung finden.

Wer die Atomistik in ihrer heutigen Ausdehnung anerkennt, hat mit allen Verbindungen, für welche die eine oder die andere Atomgruppirung angenommen ist, und die danach in ein bestimmtes System eingereiht sind, so gut wie abgeschlossen, und man kann sich höchstens nur darüber streiten, welche Gruppe die beste ist.

Ich will auf den grossen Satz der Atomisten in Betreff der begrenzten Theilbarkeit der Materie nicht weiter eingehen, man kann sogar annehmen, die Atome seien auf ihrer Oberfläche bewohnt, denn warum sollte diese absolut leer sein; das Nichtbewohntsein lässt sich ebenso wenig beweisen, wie die Nichtexistenz der Atome; aber ich hoffe durch vorliegendes Buch wenigstens den Beweis geliefert zu haben, dass sich die Chemie recht wohl ohne Atomistik behandeln lässt, und zwar ohne dabei an Wissenschaftlichkeit zu verlieren. Je weniger Hypothesen aber eine Wissenschaft enthält, auf desto sichreren Grundlagen ruhen ihre Lehren.

Von ganz anderem Werth, wie die Atomistik, ist für die Naturwissenschaften z. B. die Undulationstheorie. Auch dieser Theorie liegt eine Hypothese zu Grunde. Diese Hypothese gründet sich aber auf die ausgesprochensten Analogien, indem sie mit den Schwingungen elastischer Medien überhaupt im innigsten Einklang steht. — Während die Atomistik nichts erklärt, sondern nur umschreibt, gelangt man durch die Undulationstheorie zu wahrhaften Erklärungen, und nichs bloss diess: mittelst dieser Theorie lassen sich Erscheinungen im Voraus bestimmen und aufs Genaueste berechnen. —

Das Licht steht in innigem Zusammenhang mit der Wärme; die Wärme mit der Elektricität, diese mit dem Magnetismus, der Magnetismus selbst kann direct durch Licht hervorgerufen und durch Wärme wieder vernichtet werden.

Die Schwingungen (akustischen) der Gase hängen genau mit ihrer specifischen Wärme, die specifische Wärme mit ihren Mischungsgewichten, d. h. mit den chemischen Proportionen zusammen und es ist daher nicht undenkbar, dass umgekehrt die bestimmten Gewichtsverhältnisse, nach welchen die Materien an den chemischen Processen theilnehmen, durch bestimmte Schwingungen, in welche die Materien im Momente der Reaction versetzt werden, bedingt sind*).

Wie nun Schallwellen und Lichtwellen von bestimmter Schwingungsdauer bestimmte Effecte hervorbringen, sich compiniren oder aufheben, so wäre es denkbar, dass auch nur solche Materien chemisch auf einander einwirken können, in denen durch den Chemismus Wellen hervorgerufen werden, deren Schwingungsdauer in einem bestimmten Verhältniss zu einander stehen, und dass zu diesem Verhältniss zugleich die Quantitäten in Beziehung ständen.

Dass durch Licht (Lichtwellen) chemische Processe eingeleitet und chemische Verbindungen zerlegt werden können, so wie dass in dieser Beziehung nicht alle Lichtwellen gleichartig wirken, sondern bestimmte Lichtwellen ganz bestimmte chemische Effecte hervorbringen, ist allbekannt. Dass in dieser Beziehung auch die Spectren der verschiedenen Metallflammen (die durch Verbrennung von Metallen erzeugten Lichtschwingungen) von der höchsten Bedeutung sind, ist selbstverständlich. — Ich führe diese Verhältnisse an, weil daraus deutlich der Zusammenhang von Licht (Lichtwellen) mit Chemismus hervorgeht, und darin der Fingerzeig gegeben ist, auf welche Weise man allenfalls dazu gelangen könnte an die Stelle der Atomistik eine chemische Undulationstheorie zu setzen, die dann den grossen Vortheil hätte, mit den übrigen die chemischen Reactionen begleitenden Erscheinungen im innigen Zusammenhang zu stehen.

Nun noch einige Worte über die Atomistik der Physiker. Aus der Chemie drang die atomistische Theorie mit Riesenschritten in die Physik ein und gelangte auch hier zur allgemeinen Gültigkeit oder Anerkennung. Die Physiker führen für die Wahrscheinlichkeit, dass diese Hypothese etwas mehr als Hypothese sei, wodurch also die Atome nahezu als erwiesen ausgegeben werden, die Bedeutung an, welche sich diese Hypothese in der Chemie erworben hat. — Die Physiker mögen, wie sie dass schon vor der Atomistik gethan haben, immerhin von materiellen Punkten ausgehen, sowohl mit der Atomistik als ohne dieselbe werden sie wie bisher Grosses leisten; aber erklären kön-

*) Durch elektrische Ströme können bekanntlich Metallstäbe in Schwingungen versetzt werden, welche Töne erzeugen.

nen sie durch die Atomistik eben so wenig, wie der Chemiker. Auch sie umschreiben bloss. Oder soll man das für Erklärungen halten, wenn sie Atome annehmen, die beständig von elektrischen Strömen umkreist werden, die sich eine Zeit lang um ihre Achse drehen können, und dann wieder nicht mehr*)? — Das Atom ist ein gleichartiges Ganze; wie kann man sich darin einen elektrischen Strom denken? In dieser Art der Erklärung ist jedenfalls *Du Bois-Reymond* am weitesten gegangen. — Bekanntlich glaubt dieser Forscher durch Versuche nachgewiesen zu haben, dass in den lebenden sowie im Absterben begriffenen Nerven, Muskeln etc. fortwährend in bestimmten Richtungen elektrische Ströme kreisen, und dass ein Theil dieser Ströme durch sogenannte Nebenschliessungen herausgelockt werden könne. Um diese eigenthümlichen Ströme im Innern der thierischen Organe zu erklären, nimmt er peripolare Atome an, welche man sich ungefähr wie Kugeln vorstellen müsse, deren Aequatorgegend aus Zink und deren Polargegenden aus Kupfer beständen, und die in den Nerven und Muskeln etc. ungefähr so angeordnet seien, wie diess bei den Schellen der Schellenzehner unserer Spielkarten der Fall ist. Von solchen Atomen mit solcher Anordnung ausgehend werden nun die Erscheinungen dieser wunderbaren, schon zweimal dagewesenen und nun wieder neu auflebenden thierischen Elektricität erklärt.

Die in das Kapitel der thierischen Elektricität einschlagenden Experimente werden mit solch wissenschaftlicher Strenge und so geistreich construirten Apparaten ausgeführt, und die Erscheinungen treten so präcis ein, dass sie anfangs wahrhaft überraschen. — Wenn man aber erfährt, dass nicht nur Nervenbündel und Muskeln, sondern Stücke des Rückenmarks, beliebige Theile aus dem Gehirn, Streifen aus der Leber und Milz, die Haut etc. ebenfalls elektrische Ströme in dem Multiplicator hervorbringen, so müssen doch nach und nach, ob dieser schon vor dem Anlegen an den Multiplicator in jenen Theilen vorhandenen elektrischen Strömen, Bedenken entstehen. — Von den durch die exactesten Methoden gefundenen Resultaten war man, scheint es, so überrascht, dass man die Existenz elektrischer Ströme in ganz mit Salzlösungen durchdrungenen Stoffen gar nicht in Frage zu ziehen wagte. Man scheint gar nicht daran gedacht zu haben, dass in den sogenannten elektromotorischen thierischen Theilen während des Lebens und Absterbens chemische Veränderungen, und zwar nicht überall gleichmässig vor sich gehen, und dass

*) Sogar wenn die Atome eine starre Materie bilden.

sich diese Ungleichartigkeit durch den Multiplicator als Strom zu erkennen geben könnten. Zunächst wollte ich mich nun überzeugen, ob durch Flüssigkeiten allein, und zwar ohne chemische Veränderung Ströme erzeugt werden könnten. — Ich füllte zu dem Ende einen Cylinder ganz mit Kupfervitriollösung, stellte in denselben einen Kupferdraht, der bis an seine Enden durch eine Glasröhre isolirt war, tauchte in den Kupfervitriol ein Proberöhrchen, und leitete in dasselbe so lange Wasserdampf, bis die obere Schicht des Kupfervitriols auf 100° erwärmt war und ich annehmen konnte, dass auch der Kupferdraht in der Glasröhre oben auf 100° erwärmt war. Dieses Ende wurde mit dem einen Ende des Multiplicatordrahtes und dessen anderes Ende mir einem Stück von demselben Kupferdraht, der in die Glasröhre eingeschmolzen war, verbunden. Als ich nun mit dem zweiten Kupferdraht die obere heisse Schicht des Kupfervitriols berührte, entstand ein Strom, der die Nadel bis an die Hemmung warf: — Man wird wohl nicht annehmen, dass schon vor der Berührung mitdem Draht die beiden verschieden warmen Flüssigkeiten irgend welche elektrische Differenz zeigten, sondern der Strom wurde dadurch erzeugt, dass verschieden warme Flüssigkeiten durch einen Leiter verbunden wurden, der, was noch besonders hervorgehoben zu werden verdient, aus demselben Metall bestand, welches in der Flüssigkeit enthalten war. —

Um mich nun zu überzeugen, ob sich blosse chemische Vorgänge bei völliger Ausschliessung von Metallen am Multiplicator als Strom erkennen lassen, stellte ich folgenden Versuch an. Auf zwei amalgamirten Zinkplatten, welche mit den Enden eines Multiplicators verbunden waren, legte ich zwei mit Zinkvitriol getränkte Löschpapierbäusche und auf diese von Wasser durchdrungene Schweinsblase, und endlich auf jedes Blasenstückchen ein mit Kochsalz getränktes Bäuschchen. Als diese letztern durch einen feuchten Bausch verbunden wurden, blieb die Nadel ganz ruhig, es bestand also für die Empfindlichkeit meines Instruments vollkommene Gleichartigkeit. Als ich nun aber die Kochsalzbäusche mit einem dickern Bausch, der zur Hälfte mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, zur andern Hälfte mit verdünnter Salzsäure getränkt war, so verband, dass mit dem einen hauptsächlich nur der alkalische Theil, mit dem andern hauptsächlich nur der saure Theil des Schliessungsbausches in Berührung kam, wurde die Nadel augenblicklich bis an die Hemmung geworfen und zwar nach rechts oder links, je nach dem ich mit dem Bausch so oder so schloss. —

Um diese Art von Stromerzeugung der durch den Muskel oder Nerv

ähnlicher zu machen, tränkte ich Fäden mit einer Leimlösung, welche mit etwas Salzsäure, und andere mit einer Leimlösung, die mit etwas Soda vermischt war. Nachdem die Fäden erkaltet waren, legte ich an je einen sauern Faden einen alkalischen, schnitt sie in kurze Stücke und legte solche Fädenpaare zu einem Bündel von Bleistiftsdicke zusammen und umwickelte dasselbe mit dünnem Papier. — Der Multiplicator endigte in zwei Zinkvitriolbäusche, die mit durch Eiweiss befeuchtete Schweinsblasen bedeckt waren. Das Bündel erwärmte ich nun so weit, dass der Leim wieder flüssig wurde, damit Soda und Salzsäure auf einander reagiren konnten. Als ich nun die beiden Enden des Bündels mit den Bäuschen in Berührung brachte, schwankte die Nadel kaum, doch war ein ganz geringer Ausschlag vorhanden. Der Ausschlag wurde aber bedeutend stärker (ohngefähr 4°) als ich den einen Bausch mit dem Ende des Bündels, den andern mit dem Aequator in Berührung brachte. Bei einem Multiplicator von 30000 Windungen wäre die Nadel auch in diesem Fall sicher an die Hemmung geworfen worden. — Man wird wohl nicht behaupten wollen, dass schon in dem Schliessungsbausch, des vorigen Versuchs, oder in dem Fadenbündel elektrische Ströme vorhanden waren, sondern sie entstanden erst, als die ungleichartigen Stellen durch den Multiplicatordraht mit einander verbunden wurden; oder will man wie dort von einem ruhenden Muskel- oder Nervenstrom, hier von einem ruhenden Fliesspapier- oder Leimfadenstrom sprechen?

Der Grund, warum man gerade mit elektrischen Strömen in dem Forschpräparat so verschiedene Effecte hervorrufen kann, liegt durchaus nicht in einem Zusammenhang jener Ströme mit den in dem Präparat angenommen. Man hat in den elektrischen Strömen ein bequemes Mittel, den Nerv an ganz bestimmten Stellen zu reizen, und zwar hat man mit der Stärke des Stromes auch die Stärke des Reizes vollkommen in seiner Gewalt, und ausserdem hat die elektrische Reizung noch den Vortheil, dass der Reiz auch in's Innere eindringt, also am meisten Aehnlichkeit mit dem natürlichen Reiz hat. — Dass in Betreff der Zuckung neben der Stärke des Stroms auch seine Richtung nicht gleichgültig ist, versteht sich nahezu von selbst; denn am negativen Pol tritt ein Alkali, am positiven Pol dagegen eine Säure auf, und es wird nicht gleichgültig sein, ob die Säure oder das Alkali in der dem Muskel nähern Reizstelle auftritt. Ebenso ist es selbstverständlich, dass der Muskel verschieden antwortet, wenn auf den Nerv verschiedene Ströme einwirken und dass die Wirkung eines zweiten Stromes beseitigt wird, wenn man den Nerv zwischen bei-

den unterbindet *). — Ich habe mich bei der *Du Bois - Reymond*'schen Erklärung der thierischen Ströme ausschliesslich aus dem Grunde so lange aufgehalten, weil daraus deutlich hervorgeht, zu welcher Einseitigkeit in der Auffassung höchst complicirter Vorgänge die Atomistik führt. — In Betreff der elektrischen Differenzen, welche in sogenannten feuchten Leitern unter Umständen statt haben sollen, will ich nur noch Folgendes bemerken. Man nimmt, so viel ich weiss, allgemein an, dass den Polen einer gewöhnlichen elektrischen Kette stets eine bestimmte elektrische Differenz zukomme. — Nun ist aber durchaus nicht einzusehen, warum sich diese Differenz nicht in der Kette selbst ausgleichen sollte. Mir scheint, dass in der Kette erst dann Elektricität auftritt, wenn sie zugleich abfliessen kann. Auch beim *Volta*'schen Fundamentalversuch tritt die Elektricität erst in dem Moment auf, in welchem die Condensatorplatte berührt wird. — Will man das elektrische Licht hervorbringen, so muss man entweder zuerst die Pole berühren und dann entfernen, oder den Strom durch einen elektrischen Funken einleiten. — Im Telegraphendraht entsteht dadurch der Strom, dass der elektrische Zustand der Pole sich stets gegen die Erde ausgleichen kann; dass in der Erde selbst ein elektrischer Strom zwischen den beiden Polen sich befinde, ist sehr zweifelhaft, wenigstens wird bei der Reibungselektricität in dem Draht, der das Reibzeug mit der Erde verbindet, ebenso gut ein Strom erzeugt, als wenn man den Draht mit dem Conductor verbindet. —

Eine zweite, für die Chemie bedeutungsvolle Hypothese ist die Annahme, dass die eigentlichen Salze aus zwei Atomgruppen, aus der der Base und der der Säure bestehen. In ihrer Anwendung führt diese Hypothese die Namen B i n a r - oder B i n ä r t h e o r i e. Ich habe diese Theorie Seite 169 bis 177 ausführlich besprochen und gezeigt, dass sie auf der falschen Deutung zweier verhängnissvoller Experimente beruht. — Diese Theorie erfreute sich bis vor Kurzem der fast ungetheilten Anerkennung, obgleich schon vor langer Zeit mehrere namhafte Chemiker, worunter *Davy* und *Graham* oben anstehen, ihre Bedenken gegen dieselben erhoben haben. Wenn man die Kritik der Binärtheorie in »*Graham-Otto*'s ausführlichem Lehrbuch der Chemie« liesst, so wird es schwer

*) Von ganz anderer Bedeutung, wie die Untersuchungen über Nervenströme sind z. B. die von *Helmholtz* über Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Nervenreizes. Hieraus erklärt sich wenigstens, warum man sich stets d i e F i n g e r v e r b r e n n e n wird, denn der Reiz auf den Hautnerven wird erst nach einer bestimmten Zeit im Gehirn empfunden und bis er nun von dort zu den Fingermuskeln gelangt, vergeht so viel Zeit, dass die Bewegung derselben immer erst nach dem Verbrennen eintritt.

erklärlich, wie im speziellen Theil jenes Buches die Binärtheorie ausschliesslich und in ihrer vollen Ausdehnung in Anwendung kommen, und wie in allen andern Lehrbüchern, so auch in diesem die Elektrolyse der Glaubersalzlösung als Stütze für die Binärtheorie angeführt werden kann. — Ich habe, um die Schwächen und Nachtheile der Binärtheorie hervorzuheben, einige Stellen aus *Graham-Otto's* Lehrbuch gewählt und zwar einzig aus dem Grund, weil jenes Buch eine grosse Verbreitung hat und einer grossen Anzahl kleinerer Lehrbücher als Muster diente. Ausserdem aber finden sich fast dieselben Lehrsätze mit nur geringen Variationen in allen übrigen Lehrbüchern. —

Die in neuerer Zeit der Binärtheorie unter dem Namen Typentheorie gegenübergetretene Lehre, hat sich in Kurzem eine grosse Anzahl Anhänger erworben. Dennoch sah ich mich nicht veranlasst, bei der Ausarbeitung des vorliegenden Buches, der neuen Lehre Rechnung zu tragen; nur am Ende des Buches habe ich sie einer ausführlichen Kritik unterworfen. — Einen Vorzug haben die typischen Formeln entschieden vor den Binärformeln, allein dieser liegt nicht in der sogenannten Theorie, sondern darin, dass man den Zeichen für die Elemente im Allgemeinen den Werth beilegt, der mit der Dichte ihres Gases übereinstimmt; aber es ist hier nicht zu übersehen, dass *Berzelius*, so weit es damals möglich war, von Anfang an in seinen Formeln dem Verhältniss der Gasvolume Rechnung trug. — Dagegen verliert die Typenlehre durch die Vernachlässigung des elektrischen Gegensatzes bei der Erklärung der Processe und bei der Aufstellung der Formeln einen der sichersten Anhaltepunkte. *Berzelius* hat mit der elektrochemischen Theorie Grosses geleistet, was wie es scheint, von vielen Anhängern der neuen Lehre absichtlich oder auch unabsichtlich verkannt wird. *Berzelius* war von der Wichtigkeit seiner elektrochemischen Theorie so durchdrungen, dass er sich mit dem Gedanken, das Chlor könne die Function des Wasserstoffs in irgend welcher Weise übernehmen, durchaus nicht befassen konnte. Der Grund hiervon mag einestheils darin liegen, dass die Vertretung von Wasserstoff durch Chlor als ein Beweis gegen die elektrochemische Theorie ausgegeben wurde, anderntheils aber auch darin, dass sowohl *Berzelius*, wie seine Gegner in die Ausdrücke *elektronegativ* und *elektropositiv* mehr hineinlegten als eigentlich hineingelegt werden sollte. Natrium ist gegen Kalium ebenso gut elektronegativ wie Chlor, und Brom ist gegen Chlor ebenso gut elektropositiv wie Kalium, nur sind in den verschiedenen Fällen die Gegensätze verschieden gross. — Ich habe Seite 108 versucht, den innern Vorgang eines solchen Processes, wo

das Chlor die Function eines elektropositiven Elements übernimmt, durch ein Schema auszudrücken. Es ist diess nur ein Versuch und ich möchte ihn als nichts anders betrachtet wissen *). — Sehr gut passen zu jener Betrachtung übrigens die Untersuchungen von *Schützenberger* über das Verhalten der unterchlorigen Säure zum Essigsäureanhydrid. Seite 786. —

Berzelius hat vorausgesehen, wozu es führen muss, wenn in einer Wissenschaft wichtige Thatsachen vernachlässigt werden und dagegen der Phantasie freier Spielraum eingeräumt wird. Wodurch ist nun z. B. der Hauptsatz der neuen Lehre: dass jeder Körper in Dampfform den Raum von zwei Volumeneinheiten einnimmt, begründet? — Weiss man etwas anderes, als dass wenn sich zwei Gase nach gleichen Volumen mit einander vereinigen, in der Regel keine Condensation stattfindet, dass aber Condensation eintritt, wenn sich die Gase nach ungleichen Volumen mit einander vereinigen. — Weil nun im Sinne der neuen Lehre 1 Atom Salmiak 4 Volumeneinheiten einnimmt, so weiss man diess nicht anders zu erklären als durch die Annahme, dass sich in der Hitze der Salmiak wieder zerlege und zwar in Ammoniak und Salzsäure. Man glaubt diess fest, denn die Typentheorie will bloss 2 Volumeneinheiten zulassen. —

Nun wurde durch *Pebal* der directe Beweis dieses unglaublichen Zerfallens geliefert, indem er Salmiakdämpfe gegen Wasserstoff diffundiren liess. Aber warum muss denn der Salmiak gerade gegen Wasserstoff diffundiren? Die Reactionen auf Salzsäure und Ammoniak sind so empfindlich, dass sich das eine oder andere Gas auch, wenn der Salmiak gegen Luft diffundirt, gezeigt haben würde. Oder wurde vielleicht der Versuch gemacht und nicht das erwünschte Resultat erhalten? Hat man nicht bedacht, dass die Ursache des Auftretens von Ammoniak und Salzsäure gerade in dem Wasserstoff seinen Grund haben könne? Könnte nicht der Wasserstoff aus dem Ammoniumchlorür einen kleinen Theil Ammonium abgeschieden haben, welcher natürlich als Ammoniak und Wasserstoff auftritt? Sicherlich wird immer nur eine Spur Ammoniak auftreten können, weil die Salzsäure nicht weggeführt wird; aber es wäre sogar auffallend, wenn unter diesen Umständen nicht eine geringe Menge Salzsäure entstehen würde, denn der Wasserstoff ist ein elektropositives Element und wird in geringem Maasse so wirken, als ob man Eisen oder Zink mit den Salmiakdämpfen in Berührung bringt. — Auch das Hydrat der Schwe-

*) Leider haben sich gerade in dieses Schema zwei sehr unangenehme Druckfehler eingeschlichen, welche vor dem Gebrauch des Buches nach dem Fehlerverzeichniss zu verbessern sind.

felsäure nimmt (im Sinne der Typenlehre gesprochen) den Raum von 4 Volumeneinheiten ein. Wird man auch hier annehmen, dass das Gas des Schwefelsäurehydrats ein Gemenge von Wasserdampf und Schwefelsäureanhydrid ist? Es müsste durch Diffusion sehr leicht zu beweisen sein. —

Der Salmiak entsteht aus 1 Mgt. (2 Vol.) Ammoniak und 1 Mgt. (2 Vol.) Clorwasserstoff. Es findet also bei seiner Bildung keine Condensation statt, und es entspricht daher, wenn wir die Formel des Salmiaks nicht halbiren wollen, dieselbe nothwendig 4 Volumeneinheiten. Dasselbe ist der Fall bei der Schwefelsäure, Seite 160, und dem Fünffach-Chlorphosphor, Seite 248. —

Ich habe mir's, wie schon bemerkt, bei der Ausarbeitung dieses Lehrbuchs zur Aufgabe gemacht, vor allem Andern den Analogien Rechnung zu tragen, und weder der Binärtheorie noch der Typenlehre zu folgen, indem sich erstere auf eine unzulässige Hypothese, letztere auf unzulässigen Annahmen stützt. Die grösste Schwierigkeit in diesem Bestreben trat mir in der chemischen Nomenclatur entgegen. Das Erscheinen der Typenlehre zeigt aufs Deutlichste, welches Unheil jederzeit über eine Wissenschaft hereinbrechen kann, deren Nomenclatur auf irgend welche Hypothese gegründet ist. Es ist ganz gleichgültig, ob man der Binärtheorie oder der Typenlehre den Vorzug giebt, so viel ist klar, dass die Anhänger der Typenlehre mit der alten Nomenclatur in der grössten Verlegenheit sind, und dass ihre Schüler eine Nomenclatur lernen müssen, die mit der Typenlehre auch nicht im geringsten Zusammenhang steht. —

Eine Nomenclatur, die bleibenden Werth haben soll, darf sich nur auf Thatsachen stützen. Auch bei Erfüllung dieser Bedingung kann es möglich werden, dass zuweilen Aenderungen (Verbesserungen) nothwendig werden, denn es kann auch Etwas für Thatsache genommen werden, und sich nachher als Irrthum herausstellen. Im grossen Ganzen aber wird eine Nomenclatur, die sich dem Princip nach *nur auf Thatsachen* stützt, für alle Zeiten bleiben und einer ununterbrochenen Verbesserung, ohne die geringste Störung in die Entwicklung der Wissenschaft zu bringen, fähig sein. —

Durch das Festhalten an meinem ursprünglichen Plan war ich vielfach gezwungen von der alten Nomenclatur abzuweichen; dann war ich aber stets bestrebt die Namen so abzuändern, dass der mit der alten Nomenclatur Vertraute ohne alle Schwierigkeit damit zurechtkommen wird. *Es lag durchaus nicht in meiner Absicht, eine neue Nomenclatur zu schaffen.* Ich selbst betrachte *meine* Nomenclatur nur als ein nothwendiges Uebel. Ich weiss, dass ein grosser Theil der neuen Namen schwer-

fällig klingt, aber es lag mir mehr daran verstanden zu werden, als wohlklingende Namen zu bilden. Immerhin glaube ich, dass meine Methode der Namenbildung die richtige ist. In der Ausdrucksweise war ich bemüht so bestimmt als möglich zu sein. Redensarten wie z. B.: »kohlensaurer Kalk ist in Salzsäure löslich« oder »Schwefelsäure treibt die Salzsäure aus ihren Salzen aus oder die arsenige Säure ist in Salzsäure löslich«*), wovon die meisten Lehrbücher der Chemie strotzen, wird man in dem vorliegenden Buche nicht finden. —

Eine besondere Eigenthümlichkeit vorliegenden Buches besteht darin, dass der Wasserstoff als Metall behandelt wird. Schon lange erkannte man, dass der Wasserstoff sich mehr als ein elektropositives denn als ein elektronegatives Element verhält. *Dumas* sprach sich schon vor vielen Jahren dahin aus, dass wenn der Wasserstoff condensirt werden könnte, er jedenfalls ein metallisches Ansehen zeigen würde; trotzdem wurde aber der Wasserstoff überall als Metalloid abgehandelt. — Man stellt ohne Bedenken das Oxygen neben den Schwefel, und beide sind in ihren physikalischen Eigenschaften nicht weniger verschieden als Wasserstoff und Quecksilber, und in ihrem chemischen Verhalten ist der Wasserstoff dem Kupfer weit ähnlicher als das Oxygen dem Schwefel. Einen Beleg, welche Vorurtheile selbst namhafte Chemiker in Betreff des Wassers (und somit des Wasserstoffs) etc. etc. hegen, liefert z. B. *Rammelsberg* in seinem Handbuch der Mineralchemie, Einleitung Seite XLV. Wären die dort angeführten Gründe, wesshalb das Wasser kein dem Kupferoxyd analoger Körper ist, oder was auf dasselbe herauskommt, wesshalb der Wasserstoff kein Metall ist, stichhaltig, so wäre es um die metallische Natur des Quecksilbers oder des Goldes geschehen, und letzteres ist doch wohl ohne Zweifel ein sehr edles Metall.

Zum leichtern Verständniss der Schüler habe ich für Wasserstoff oder Hydrogenium den Namen Hydrium gesetzt. Die weitern Gründe finden sich Seite 43. — Ich stehe nicht für den Wohlklang des Namens ein. Es war mir um einen Namen zu thun, der leicht gemerkt werden kann, und die metallische Natur des Elements scharf durchklingen lässt. Hoffentlich werden Namen wie Hydriumchlorür und Hydriumsulfat den Namen Natriumchlorür und Natriumsulfat gegenüber, den Schüler von dem Vorurtheil befreien, als

*) Kann man sich bei der gewöhnlichen Ausdrucksweise in den Lehrbüchern der Chemie wundern, wenn man einem Schüler Chlornatrium zur Analyse giebt und auf die Frage, was gefunden wurde, zur Antwort erhält: Salzsäure und Natron?

bestände zwischen Salz und Säure (ich verstehe darunter die wirklich sauerschmeckenden Verbindungen und nicht die bloss sauer gedachten) irgend ein wesentlicher Unterschied.

In einer Beziehung allerdings unterscheidet sich der Wasserstoff wesentlich von den Metallen, nämlich als Bestandtheil der organischen Verbindungen. Allein es wäre höchst einseitig, wollte man hier nicht zugleich an die Eigenthümlichkeit des Kohlenstoffs denken. Die elektronegativen Eigenschaften des Kohlenstoffs sind nur wenig ausgesprochen. Als Graphit und Kohle ist er sogar ein sehr guter Leiter der Elektricität, auch hängt er in seinen chemischen Eigenschaften mit dem Silicium und somit auch mit dem Titan innig zusammen, so dass der Kohlenstoff selbst fast als Metall betrachtet werden könnte. Der Wasserstoff wäre demnach das permanent gasförmige Metall, der Kohlenstoff das permanent starre Metall, beide nehmen eine absonderliche Stellung ein, und es kann daher nicht überraschen, dass aus der Wechselwirkung beider ganz eigenthümliche Verbindungen hervorgehen; aber man muss sich hüten dafür den Wasserstoff allein verantwortlich zu machen. —

Ich habe die elektronegativen Elemente nach ihrem Verhalten zum elektropositiven Wasserstoff in 3 Gruppen eingetheilt, und eben so die Metalle nach ihrem Verhalten zu dem elektronegativen Chlor. Diese Gruppen nannte ich Monode, Diode und Triode, wobei die Endung od an Elektr o d e erinnern soll. — Anfangs betrachtete ich Molybdän, Wolfram, Vanad als diodige Elemente, weil in allen Büchern die Formel ihrer Säureanhydride mit der der Schwefelsäure übereinstimmt, und musste daher ihr Mischungsgewicht, wie das des Schwefels verdoppeln. Bei näherer Betrachtung dieser Elemente aber zeigte sich, dass sie in ihren Reactionen dem Bor viel ähnlicher sind als dem Titan oder Silicium, wesshalb ich es für gut fand sie als Triode zu betrachten. Es sind daher vor dem Gebrauch des Buches die Mischungsgewichte dieser Elemente in der Tabelle Seite 39 nach dem Fehlerverzeichniss abzuändern*).

*) Da bei der Feststellung der Mischungsgewichte in diesem Buche vor Allem die Dichte des gasförmigen Elements bestimmend war, so mussten O = 16, S = 32, C = 12 etc. gesetzt werden, und die Wahl dieser Zahlen wird durch das Verhalten der Elemente, sowie durch die Formeln, welche die Verbindungen derselben dadurch erhalten, vollkommen gerechtfertigt. — Mit welcher Willkür bei der Feststellung der Mischungsgewichte aber noch gegenwärtig verfahren wird, dazu liefert *Berthelot* einen schlagenden Beweis. Dieser ausgezeichnete Chemiker sagt in seiner „Chimie organique fondée sur la synthèse", es spreche sehr viel dafür, dass man dem Atom des Kohlenstoffs die Zahl 12 beilege, aber es lasse sich kein einziger Grund anführen, der für das Sauerstoffatom die Zahl 16 rechtfertige. — Die Zahl 16 liefert uns die Dichte des Gases direct, während man zu der Zahl 12

Durch diese Gruppirung habe ich in der Darstellung eine grosse Uebersichtlichkeit erreicht, und ich hoffe dass dieselbe manche Unvollkommenheiten des Buches vergessen lassen wird.

In Betreff von Einzelheiten habe ich noch Folgendes zu bemerken:

Die von den Anfängern in der Regel so sehr gefürchtete Stöchiometrie wurde in diesem Buch in keinem eigenen Kapitel abgehandelt. Ich habe das darauf Bezügliche so in den Text verwebt, dass der Schüler mit derselben ganz unvermerkt vertraut wird. Als Rechnungsbeispiele finde ich die Berechnung der Mischungsgewichte besonders geeignet, weil dabei zugleich dem Schüler stets vor Augen tritt, warum man gerade diese Zahlen und keine anderen gewählt hat. — Ich habe mich während meiner langen Praxis als Assistent an zwei Universitätslaboratorien genugsam überzeugt, wie selten man bei Schülern in dieser Beziehung richtigen Anschauungen begegnet. —

Bei dem Seite 101 Fig. 49 beschriebenen Versuch muss man sich zuerst überzeugen, dass das anzuwendende Natrium keine explosiven Eigenschaften besitzt. —

Dem Algarothpulver habe ich die Formel: (Sb O) Cl gegeben (Seite 289). Es ist jedoch selbstverständlich, dass die dort besprochenen Verbindungen sämmtlich als Oxychloride formulirt werden können, aber die eigenthümliche Zusammensetzung des Brechweinsteins schien mir doch die Annahme eines *Stibyl's* zu rechtfertigen. Nach dem Schema, durch welches ich später die Bildung des Brechweinsteins veranschaulichte (Seite 837, unten) scheint ein derartiges Radical jedoch überflüssig. Bei ganz vorurtheilsfreier Prüfung möchte die Formel: $K_2 H_2, Sb_2 (O_3 (H_4 C_4 O_6))$, welche ich dort dem Brechweinstein beilegte, nicht unter die schlechtesten gehören, welche für diese Verbindung aufgestellt wurden. —

Dem im Handel vorkommenden kohlensauren Ammoniak habe ich die Formel: $2 (H_4 N) H, C O_3 + (H_3 N)_2 C O_2$ beigelegt (Seite 403). Ich möchte jetzt die Formel: $2 (H_4 N) H, C O_3 + (H_4 N) (H_2 N), C O_2$ vorziehen und das Salz könnte demnach Ammonium-Amidocarbonat genannt werden, obgleich auch damit wenig gewonnen ist. —

Für das Aluminium, Eisen und deren Analoga habe ich zwei Mischungs-

für den Kohlenstoff nur auf Umwegen gelangt. — Was wäre z. B. gewonnen, wenn man nach *Berthelots* Ansichten für die bisherige Formel der Kohlensäure die Formel: $C O_4$ setzen würde?

gewichte (Aequivalente) eingeführt und den Grund hiefür Seite 461 bis 463 erörtert. Jedenfalls verhält sich das Eisenchlorid in vielen Reactionen dem Eisenchlorür ganz ähnlich, es müssen daher, wenn diese Reactionen im Zusammenhang betrachtet werden, auch die Formeln in Uebereinstimmung gebracht werden. Verhält sich eine Verbindung wie ein Chlorür, so soll sie auch dessen Formel bekommen. Wenn sich zwei Chlorüre bloss durch einen verschiedenen Metallgehalt unterscheiden, so soll dieser Unterschied in der Benennung auch am Metall und nicht am Chlor ausgedrückt werden, wie diess in analoger Weise bei den höhern Oxydationsstufen ein und desselben Elements gebräuchlich ist. Es kommt in den Ausdruck jedenfalls viel grössere Bestimmtheit und Einfachheit, wenn man statt von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen von Eisenchlorür und Eisenchlorid nur von Ferro- und Ferridsalzen zu reden hat. Dasselbe findet auf die Quecksilber- und Kupferverbindungen Anwendung. —

Seite 525 habe ich die Thatsache, dass unter gewissen Umständen das Eisen aus dem Chlorwasserstoff das Hydrium, unter andern dagegen der Wasserstoff das Eisen aus dem Chloreisen abscheidet, ausführlich besprochen. Dieser Fall scheint mir besonders geeignet den Schüler darauf aufmerksam zu machen, welchen Einfluss die äussern Bedingungen, unter welchen die Stoffe auf einander einwirken, auf den Erfolg der Reaction ausüben. —

Seite 563 bis 565 habe ich die Verbindungen des Wasserstoffs, welche im Vorhergehenden nur zerstreut behandelt werden konnten, zusammengestellt. — Man wird nach dieser Zusammenstellung nicht mehr verkennen können, dass der Wasserstoff so gut wie das Silber oder Zink ein Metall ist. —

Seite 595 und 596 habe ich der sogenannten Palladiumbasen Erwähnung gethan. Ich will dazu hier bemerken, dass die Aufstellung jener Formeln, so wie die aller ähnlichen Verbindungen nur als ein Versuch zu betrachten ist. Hier giebt es noch sehr Viel zu verbessern. Ich lege auf die Formeln wenig Werth, umsomehr, da jene Verbindungen nur für den Chemiker von Fach, nicht für Anfänger von Interesse sind. —

Bei den Blei- und Quecksilbernitraten habe ich versucht die Analogie dieser Salze mit den verschiedenen Phosphaten festzustellen. Diess ist bis zu einem gewissen Grade gelungen.

Es spricht sehr viel für eine Verdopplung der Mischungsgewichte von Zinn, Platin, Iridium und Osmium; da sich dieselben in vielen Reactionen als Analoga des Siliciums und Titans erweisen. Näheres hierüber Seite 642 und

und 643. Um nicht zu sehr von den gewöhnlich angenommenen Mischungsgewichten abzuweichen, habe ich jedoch für die genannten Metalle die alten Mischungsgewichte beibehalten, dagegen aber z. B. für das Zinnchlorid die Formel: $(Sn_2)\ Cl_4$ gesetzt. Würde man dem Zeichen für das Zinn: Sn den Werth 116 statt 58 beilegen, so würde die Formel für das obige Chlorid: $Sn\ Cl_4$, die Formel für das Zinnchlorür: $Sn\ Cl_2$ und in der That unterscheidet sich auch dieses Chlorür von den gewöhnlichen Chlorüren der generellen Formel: Me Cl in manchem Verhalten ganz wesentlich. —

Die Erklärung der Verschiedenheit der beiden Zinnoxydhydrate bietet ganz besondere Schwierigkeiten, und es scheint, dass trotz der vielen Untersuchungen über diese beiden Stoffe noch weitere nothwendig sind. Auch will ich noch bemerken, dass einige vorläufige Untersuchungen, die ich angestellt habe, von den bisherigen ziemlich abweichende Resultate gegeben haben. Ich bin daher in Anbetracht des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnisse über diese Verbindungen, weit entfernt zu glauben, in der Annahme eines Stannyls (Seite 659) diese gesuchte Erklärung wirklich gefunden zu haben, im Gegentheil, es ist eine bessere Erklärung sehr wünschenswerth. —

Das Wolfram, Vanadin, Molybdän, Niob und Tantal habe ich in eine Gruppe (Seite 692) zusammengestellt, und betrachte diese Metalle nach ihren Chlorverbindungen als Analoga des Bors und Wismuths. Obgleich unsere Kenntnisse in Betreff ihrer Chlorverbindungen noch ziemlich lückenhaft sind, so scheint doch daraus hervorzugehen, dass diese Metalle in eine Gruppe gehören. Dieser Gruppe schliesst sich in mancher Beziehung das Chrom an. —

In der IX. Gruppe habe ich an das Titan das Silicium und den Kohlenstoff angereiht, um den Zusammenhang dieser Elemente mit den Metallen darzuthun. — Erst hier gab ich eine Zusammenstellung der bestuntersuchten Silicate. — Die Silicate bilden einen der wichtigsten, aber auch zugleich schwierigsten Theile unserer Wissenschaft; und trotz der mühsamsten Untersuchungen sind unsere Kenntnisse in Betreff derselben immer noch sehr lückenhaft. Erst wenn der Ausspruch *Berzelius*', wonach die Mineralogie ein blosses Excerpt der Chemie ist, in seiner vollen Gültigkeit erkannt wird, kann auch hier Fortschritt erwartet werden. Die Mineralogie an sich ist keine Wissenschaft Sie behandelt im Wesentlichen bloss diejenigen chemischen Verbindungen, welche für Geognosie und Geologie von besonderer Bedeutung sind. — Die atomistischen Formeln der Silicate, mit deren Aufstellung man sich bis-

her, nachdem das Mineral analysirt ist, begnügt, sind ohne allen wissenschaftlichen Werth. — Ich habe mich bemüht auch für die Silicate dualistische Formeln aufzufinden. Einige kleine Fehler mögen dabei untergelaufen sein, aber im Ganzen habe ich sicher das Rechte getroffen; vorausgesetzt nämlich, dass die betreffenden Analysen zuverlässig waren. — Dem Jeffersonit z.B. gab ich die Formel: $\left(\frac{Mg_4\ Ca_6\ Mn_2\ Fe_3\ Zn_1}{16}\right)_2\ Si\ O_3$ und wie hier, so habe ich (bei zusammengesetztern Silicaten) immer die Mischungsgewichte der verschiedenen Metalle in eine Klammer gebracht und sie durch ihre Summe dividirt. Es wird dadurch zunächst ersichtlich, in welchem Gewichtsverhältniss die Metalle ohngefähr zugegen sind und wie sie sich zu einem Aequivalent ergänzen. Ich glaube, dass diese Art der Formulirung auf Anerkennung Anspruch hat. — Ich habe kein besseres Beispiel gefunden als den Turmalin, um zu zeigen, wie willkürlich bei der Aufstellung atomistischer Formeln verfahren wird. —

Zu einer Zeit als *Rammelsberg* die Kieselsäure noch aus 1 Atom Silicium und 3 Atome Sauerstoff bestehend betrachtete, stellte er für dieses Mineral die fünf, Seite 720 gegebenen Formeln auf*). Später als er annahm, die Kieselsäure bestehe aus 1 Atom Silicium und 2 Atomen Sauerstoff, berechnete er für dasselbe Mineral die fünf, Seite 721 gegebenen Formeln, die natürlich mit den vorhergehenden nicht das Geringste gemein haben. — In neuester Zeit weist nun *A. Mitscherlich* nach, dass in den Turmalinen durchaus kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul enthalten sei, wonach alle Analysen des Turmalins umzurechnen sind; und wird nun noch berücksichtigt, dass in der procentischen Berechnung der Turmalinanalysen von *Rammelsberg* immer auch dadurch ein Fehler gemacht wurde, dass er das Fluor als Element in Rechnung brachte, ohne dafür eine aequivalente Menge Oxygen abzuziehen, so ist klar, dass die neuen fünf Turmalinformeln eben so wenig Werth haben als die alten. — Umsomehr aber glaube ich nun, dass die von mir aufgestellte Formel (Seite 723) der Wahrheit nahe kommt. —

Auf das Silicium lasse ich den Kohlenstoff folgen, gebe zunächst eine Zusammenstellung der schon im Frühern betrachteten Kohlenstoffverbindungen, und gehe dann an die Betrachtung der Verbindungen mit dem Stickstoff und Wasserstoff. — Auf diese Weise wird der Uebergang von der sogenannten

*) Es mag hier bemerkt werden, dass bei den Turmalinanalysen das Fluor und Bor stets aus dem Verlust bestimmt wird, wobei nothwendig bedeutende Fehlerquellen vorkommen müssen, sowie dass die Krystalle höchst selten als homogen betrachtet werden können.

anorganischen in die organische Chemie ermöglicht, ohne dass der Schüler die künstliche Kluft bemerkt, die gewöhnlich diese beiden Theile trennt. —

In den Formeln der organischen Verbindungen habe ich der bisherigen Sitte entgegen, den Wasserstoff stets rechts vom Kohlenstoff geschrieben. Es ist durchaus inconsequent, wenn man für das Ammoniak die Formel: H_3 N und für das Methyl die Formel: C H_3 setzt. Abgesehen davon, dass durch meine Schreibweise der elektropositiven Function des Wasserstoffs auch in diesen Verbindungen Rechnung getragen ist, so werden die Formeln unstreitig auch übersichtlicher.

Die zusammengesetzten Aether (Ester) habe ich ganz wie Salze behandelt; die sogenannten Aethersäuren fallen dadurch von selbst weg, sie sind nichts anderes als saure Salze. Ueber den Charakter der Aldehyde und Ketone habe ich mich Seite 787 und 788 ausgesprochen. — Ueberhaupt bin ich bei der Entwicklung der organischen Chemie, der schon von *Berzelius* erkannten Thatsache eingedenk, dass hier dieselben Gesetze herrschen, wie in der anorganischen Chemie, genau wie dort verfahren, und glaube dadurch dem Schüler eine bedeutende Erleichterung verschafft zu haben. Ein grosses Gewicht habe ich auf die Synthese der organischen Verbindungen gelegt, und war bestrebt von dieser aus zu den zusammengesetztern Verbindungen überzugehen, um den Schüler gleichsam mit dem Entstehen jener Verbindungen parallel vorwärts zu führen. — Ich glaube, dass der Weg, den ich gegangen bin, der richtige ist, es kommt nun darauf an, ob Andere an der Ausbesserung mithelfen wollen. —

In Betreff der weniger genau untersuchten organischen Verbindungen habe ich mich der grösstmöglichen Kürze bestrebt, denn für ein Lehrbuch sind Einzelheiten nur in sofern von Interesse, als ihr Zusammenhang mit andern erkannt ist, da im Allgemeinen die Stoffe erst dann zu wissenschaftcher Bedeutung gelangen. —

Ueber das Experimentelle habe ich mich ausführlich verbreitet, wodurch das Buch zugleich praktischen Werth erhalten hat. In der Chemie muss die Theorie mehr wie in irgend einem andern Zweig der exacten Wissenschaften mit dem Experiment Hand in Hand gehen. — Die Apparate und Versuche sind mit wenig Ausnahmen den akademischen Vorträgen des Herrn Professor **F. Wöhler** entnommen, dessen Assistent zu sein der Verfasser das Glück hatte. — In Betreff der Apparate ist es zwar Hauptsache, dass sie ihren Zweck erfüllen, aber eine unschöne Form, und Missverhältnisse sind

doch zu vermeiden, besonders da ein Ueberschreiten der Grenze nach der Seite des Unschönen jedenfalls nachtheiliger ist als wenn auch bei chemischen Apparaten der ästhetische Gesichtspunkt nicht aus den Augen gelassen wird. Ich habe daher die Mühe nicht gescheut, die Apparate selbst auf Holz zu zeichnen. Für ein rein wissenschaftliches Buch wären eigentlich Figuren in der Manier von Fig. 168 und 169 oder von Fig. 66 und 89 vollständig ausreichend: allein ein grosser Theil der Leser wird sich doch in schraffirte und perspectivisch gezeichnete Figuren besser hineindenken können als in schematische. Zugleich aber bin ich durch die schraffirten Figuren einem Wunsche meines Herrn Verlegers nachgekommen. Eine Uebertreibung in der Ausführung der Zeichnungen, wodurch das Wesentliche in den Hintergrund tritt, wird man mir auf keinen Fall zum Vorwurf machen können. —

Nachdem nun das Buch fertig ist, sehe ich leider viele Lücken und Unvollkommenheiten. Manches hätte kürzer gefasst werden können, gar Manches würde ich jetzt schon anders geben. Einiges wird vollständig vermisst werden; doch diess liesse sich allenfalls entschuldigen. Das Buch war ursprünglich auf 30 Bogen veranschlagt, mein Herr Verleger hat es ohne Einsprache auf 60 Bogen anwachsen lassen, was einem Autor gegenüber, der sich ausserdem noch nirgends hat vernehmen lassen, gewiss nicht genug anerkannt werden kann. — Sollte das Buch eine nachsichtige Aufnahme finden, indem man über die Mängel desselben das Gute nicht vergisst, welches die streng genetische Methode, der ich folgte, mit sich bringt, so liesse sich wohl das Fehlende in einem kleinen Supplementheft ergänzen.

Schliesslich habe ich noch die Pflicht meinem Freunde Dr. *Hugo Huppert*, der mir mit seinen gediegenen Kenntnissen stets aufopfernd zur Seite gestanden ist, meinen innigsten Dank öffentlich auszusprechen.

Chur, im November 1862.

Ferd. Hiller.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung 1
Mischungsgewichte 22
Atomistische Theorie 23
Atomgewichte und chemische Formeln 28
Volum- oder Polarformeln 31

Erste Abtheilung.

Hydrium und die elektronegativen Elemente.

Hydrium (Wasserstoff) 43

I. Gruppe. Die elektronegativen Monode: Fluor, Chlor, Brom und Jod 49
Chlor 49
Verhalten des Chlors zum Hydrium und den elektropositiven Elementen überhaupt 55
Verhalten des Hydriumchlorürs zum Wasser 59
Brom 63
Verhalten des Broms zum Hydrium und den elektropositiven Elementen überhaupt 64
Verhalten des Broms zum Chlor 67
Iod 67
Verhalten des Iods zu den elektropositiven Elementen 69
Verhalten des Iods gegen Chlor und Brom 72
Fluor 72
Verhalten des Fluors zum Hydrium und den elektropositiven Elementen überhaupt 73
Vergleichung der vier elektronegativen Monode 75

II. Gruppe. Die elektronegativen Diode: Oxygen, Schwefel, Selen und Tellur 76
Oxygen 76
Experimente, durch welche die Eigenschaften des Oxygens veranschaulicht werden 80
Verhalten des Oxygens zu den elektropositiven Elementen, ins Besondere zum Hydrium 82
Oxygen und die elektronegativen Monode 106
Verhalten des Chloroxürs zu den übrigen Oxüren, ins Besondere zum Wasser 109

Seite

Uebersichtliche Zusammenstellung der Verbindungen des Chlors und Oxygens, sowie der bis jetzt betrachteten chlorhaltigen Salze 121
Ozon . 128
Schwefel . 129
Verhalten des Hydriumsulfürs zu den Oxüren 137
Verhalten des Schwefels gegen die elektronegativen Elemente 142
a. Schwefel und die Monode 142
b. Schwefel und die Diode 144
Verhalten des Schwefeldioxyds gegen die Oxüre 149
Verhalten des Schwefeldioxyds gegen die Sulfüre 152
Verhalten des Schwefeldioxyds gegen die elektropositiven Elemente 153
Verhalten des Schwefeldioxyds gegen die elektronegativen Elemente, inbesondere gegen Oxygen 153
Verhalten des Hydriumsulfats gegen reducirende Stoffe 166
Atomistische Formeln der Sulfate 167
Binärtheorie . 168
Bestimmung der Zusammensetzung des Schwefeltrioxyds und der Sulfate . 178
Selen . 182
A. Verhalten des Selens gegen elektropositive Elemente 183
B. Verhalten des Selens gegen die elektronegativen Elemente 184
a. Selen und die Monode 184
b. Selen und die Diode . 185
Tellur . 188
A. Verhalten gegen die elektropositiven Elemente 188
B. Verhalten gegen die elektronegativen Elemente 189
a. Tellur und die Monode 189
b. Tellur und die Diode . 190
Vergleichung der elektronegativen Diode 192

III. Gruppe. Die elektronegativen Triode: Nitrogen, Phosphor, Arsen und Antimon . 193
Nitrogen . 193
A. Verbindungen des Nitrogens mit den elektropositiven Elementen . . 197
Verhalten des Hydriumnitrürs zu den monodigen Hydriumsalzen . 200
Verhalten des Ammoniaks gegen die Verbindungen des Hydriums mit den Dioden . 203
Verhalten der Ammoniumsalze gegen die Oxüre der elektropositivsten Metalle . 206
Mischungsgewichtsbestimmung des Nitrogens 207
B. Verbindungen des Nitrogens mit den elektronegativen Elementen . . 207
a. Nitrogen und die elektronegativen Monode 207
b. Nirogen und die elektronegativen Diode 211
Verhalten des Nitrogenmonoxyds zum Oxygen 226
Verhalten des Nitrogenmonoxyds zum Oxygen bei Gegenwart von Wasser . 227
Verhalten des Nitrogenmonoxyds zum Nitrogendioxyd und Hydriumnitrat . 228
Elektrolyse des Hydriumnitrats 228
Verhalten des Nitrogenmonoxyds gegen Schwefeldioxyd 229

Seite
Verhalten des Nitrogenmonoxyds gegen Schwefeltrioxyd 229
Verhalten des Nitrogendioxyds gegen Schwefeldioxyd 229
Verhalten des Nitrogendioxyds zum Hydriumsulfat 229
Verhalten des Nitrogendioxyds gegen Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser . 230
Verhalten des Schwefeldioxyds gegen Nitrogenmonoxyd bei Gegenwart von Oxygen und Wasser. — Process in der Schwefelsäurekammer . 230
Zusammenstellung der Nitro-Oxygenverbindungen 236
Königswasser, Salpetersalzsäure, Aqua regia 237
Phosphor . 238
Verhalten des Phosphors gegen Lösungsmittel 242
A. Verhalten des Phosphors gegen die elektropositiven Elemente 243
Verbindungen von Hydrium und Phosphor 243
B. Verhalten des Phosphors zu den elektronegativen Elementen 247
a. Phosphor und die Monode 247
b. Phosphor und die Diode 251
Bestimmung des Mischungsgewichts des Phosphors 253
Verhalten des Phosphorpentoxyds zu Oxüren und insbesondere zum Wasser . 253
Verhalten der hydriumhaltigen Triphosphate gegen Wärme 257
Atomistische Formeln der Phosphate und sonst dahin Gehöriges . . 259
Phosphor und Nitrogen 271
Arsen . 271
A. Arsen und die elektropositiven Elemente 272
B. Arsen und die elektronegativen Elemente 275
a. Arsen und die Monode 275
b. Arsen und die Diode . 278
Antimon . 283
A. Verhalten des Antimons zu den elektropositiven Elementen 284
B. Verhalten des Antimons zu den elektronegativen Elementen 285
a. Antimon und die Monode 285
b. Antimon und die Diode 287
Verhalten des Antimontrioxyds gegen Oxüre 288
Verhalten des Antimontrioxyds zum Hydriumchlorür 288
Verhalten des Antimontrisulfids zu Sulfüren und Oxüren 293
c. Antimon und die Triode 295
Vergleichung der vier elektronegativen Triode 295
Zusammenhang der drei Gruppen der elektronegativen Elemente untereinander . 296

IV. Gruppe. Carbon, Silicium, Boron 298
Carbon . 298
A. Verhalten des Carbons zu den elektropositiven Elementen 301
B. Verhalten des Carbons zu den elektronegativen Elementen 301
a. Carbon und die elektronegativen Diode 301
Verhalten des Carbondioxyds zu den Oxüren 313
Verhalten des Carbondioxyds zu den Sulfüren 319
b. Carbon und die elektronegativen Monode 320
c. Carbon und die elektronegativen Triode 322

Seite

Silicium 323
A. Silicium und die elektronegativen Elemente 324
a. Silicium und die Monode 324
Verhalten des Siliciumfluorids zu Metallen 325
Verhalten des Siliciumfluorids zu den Fluorüren 326
Verhalten des Siliciumfluorids zu den Oxüren 326
b. Silicium und die elektronegativen Diode 331
Verhalten des Siliciumdioxyds zu den Oxüren 332

Boron 338
Verhalten des Bors zu den elektronegativen Elementen 339
a. Bor und die Monode 339
Verhalten des Borfluorids zu den Oxüren 340
b. Bor und die elektronegativen Diode 341
Verhalten des Bortrioxyds zu Oxüren 341
Verhalten des Hydriumborats zu Hydriumsalzen 343
c. Bor und die elektronegativen Triode 343

Zweite Abtheilung.

Die elektropositiven Elemente 345

I. Gruppe. Natrium, Kalium, Lithium (Ammonium) 348
Natrium 348
a. Verhalten des Natriums gegen den die elektronegativen Monode . . . 352
b. Verhalten des Natriums gegen die elektronegativen Diode 354
c. Verhalten des Natriums gegen die elektronegativen Triode 357
a. Monodiodsalze 358
b. Didiodsalze 360
Anomale Didiodsalze des Natriums 362
c. Tridiodsalze 367

Kalium 374
a. Verhalten des Kaliums gegen die elektronegativen Monode 376
b. Verhalten des Kaliums gegen die elektronegativen Diode 379
c. Verhalten des Kaliums gegen die elektronegativen Triode 382
a. Monodiodsalze 382
Mischungsgewichtsbestimmung des Kaliums, Chlors, Silbers uud Natriums 384
b. Didiodsalze 388
Anomale Diodsalze des Kaliums 388
c. Tridiodsalze des Kaliums 391

Ammonium 397
a. Ammonium und die elektronegativen Monode 398
b. Ammonium und die elektronegativen Diode 399
a. Monodiodsalze (400). b. Didiodsalze (400). c. Tridiodsalze (404).

Lithium 407
a. Lithium nnd die elektronegativen Monode 408
b. Lithium und die elektronegativen Diode 408
a. Monodiodsalze (409). b. Didiodsalze (409). c. Tridiodsalze (409).
Vergleichung der Metalle dieser Gruppe 410

Seite
II. Gruppe. Barium, Strontium, Calcium 410
Barium . 410
a. Barium und die elektronegativen Monode 411
b. Barium und die elektronegativen Diode 412
c. Barium und die elektronegativen Triode 415
a. Monodidiodsalze (416). b. Didiodsalze (416). Anomale Sulfate (417). c. Tridiodsalze (420).
Strontium . 421
a. Strontium und die elektronegativen Monode 422
b. Strontium und die elektronegativen Diode 423
a. Monodiodsalze (424). b. Didiodsalze (424). c. Tridiodsalze (425).
Calcium . 425
a. Calcium und die elektronegativen Monode 426
b. Calcium und die elektronegativen Diode 428
c. Calcium und die elektronegativen Triode 430
a. Monodiodsalze (430). b. Didiodsalze (431). c. Tridiodsalze (445).
Allgemeines über die Metalle der II. Gruppe 436
Die Spectren der Metalle der Natrium- und Calciumgruppe 437
Natrium (439). Lithium (440). Kalium (441). Strontium (441). Calcium (442). Barium (442).

III. Gruppe. Magnium, Beryllium, Aluminium, Chrom, Thorium, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium, Terbium 444
Magnium . 444
a. Magnium und die elektronegativen Monode 445
b. Magnium und die elektronegativen Diode 447
a. Monodiodsalze (448). b. Didiodsalze (448). c. Tridiodsalze (451).
Beryllium . 454
a. Beryllium und die elektronegativen Monode 454
b. Beryllium und die elektronegativen Diode 455
a. Monodiodsalze (456). b. Didiodsalze (456). c. Tridiodsalze (458).
Aluminium . 459
a. Aluminium und die elektronegativen Monode 460
Verhalten des Aluminiumchlorids zu Wasser 468
b. Aluminium und die elektronegativen Diode 470
c. Aluminium und die elektronegativen Triode 474
a. Monodiodsalze (474). b. Didiodsalze (474). c. Tridiodsalze (479).
Chrom . 480
a. Chrom und die elektronegativen Monode 481
b. Chrom und die elektronegativen Diode 485
c. Chrom und die elektronegativen Triode 492
a. Monodiodsalze (492). b. Didiodsalze (492). c. Tridiodsalze (495).
Thorium . 502
Cer, Lanthan, Didym . 502
Yttrium, Erbium, Terbium . 503
Allgemeines über die Metalle der Magniumgruppe 503

IV. Gruppe. Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Uran 504
Mangan . 505
a. Mangan und die elektronegativen Monode 506

Seite

b. Mangan und die elektronegativen Diode 508
a. Monodiodsalze (513). b. Didiodsalze (513). c. Tridiodsalze (515).
Manganate 516
Eisen 520
a. Eisen und die elektronegativen Monode 525
b. Eisen und die elektronegativen Diode 529
Hydrate des Eisens 532
c. Eisen und die elektronegativen Triode 535
a. Monodiodsalze (536). b. Didiodsalze des Eisens (536). c. Tridiodsalze des Eisens (538).
Kobalt 541
a. Kobalt und die elektronegativen Monode 541
b. Kobalt und die elektronegativen Diode 542
c. Kobalt und die elektronegativen Triode 544
a. Monodiodsalze (544). b. Didiodsalze (544). c. Tridiodsalze (545).
Kobaltammoniake 546
Nickel 547
a. Nickel und die elektronegativen Monode 548
b. Nickel und die elektronegativen Diode 549
c. Nickel und die elektronegativen Triode 549
a. Monodiodsalze (550). b. Didiodsalze (550). c. Tridiodsalze (551).
Uran 552
a. Uran und die elektronegativen Monode 552
b. Uran und die elektronegativen Diode 553
a. Monodiodsalze (559). b. Didiodsalze (559). c. Tridiodsalze (559).
Salze des Uranyls 559
c. Tridiodsalze 561

V. Gruppe. Hydrium, Zink, Kupfer, Paladium, Kadmium, Blei, Quecksilber, und Silber 562
Hydrium 563
a. Hydrium und die elektronegativen Monode 563
b. Hydrium und die elektronegativen Diode 563
c. Hydrium und die elektronegativen Triode 564
a. Monodiodsalze (564). b. Didiodsalze (564). c. Tridiodsalze (565).
Zink 566
a. Zink und die elektronegativen Monode 566
b. Zink und die elektronegativen Diode 567
c. Zink und die elektronegativen Triode 569
a. Monodiodsalze (569). b. Didiodsalze (569). c. Tridiodsalze (571).
Kadmium 571
a. Kadmium und die elektronegativen Monode 572
b. Kadmium und die elektronegativen Diode 572
a. Monodiodsalze (573). b. Didiodsalze (573). c. Tridiodsalze (573).
Kupfer 574
a. Kupfer und die elektronegativen Monode 576
b. Kunpfer und die elektronegativen Diode 579
c. Kupfer und die elektronegativen Triode 583
a. Monodiodsalze (583). b. Didiodsalze (583).

Seite
Das Wesentlichste der Galvanoplastik 586
c. Tridiodsalze (589).
Palladium . 591
a. Palladium und die elektronegativen Monode 591
b. Palladium und die elektronegativen Diode 592
a. Monodiodsalze (594). b. Didiodsalze (594). c. Tridiodsalze (594).
Anhang . 594
Blei . 596
a. Blei und die elektronegativen Monode 598
b. Blei und die elektronegativen Diode 599
c. Blei und die elektronegativen Triode 603
a. Monodiodsalze (603). b. Didiodsalze (603). c. Tridiodsalze (605).
Quecksilber . 608
a. Quecksilber und die elektronegativen Monode 610
Verhalten des Ammoniaks zum Hydrargidchlorür 613
b. Quecksilber und die elektronegativen Diode 615
c. Quecksilber und die elektronegativen Triode 620
a. Monodiodsalze (620). b. Didiodsalze (621). c. Tridiodsalze (622).
Silber . 629
a. Silber und die elektronegativen Monode 631
b. Silber und die elektronegativen Diode 634
c. Silber und die elektronegativen Triode 636
a. Monodiodsalze (636). b. Didiodsalze (636). c. Tridiodsalze (638).
Legirungen . 640

VI. Gruppe. Zinn, Platin, Iridium und Osmium 642
Zinn . 644
a. Zinn und die elektronegativen Monode 646
b. Zinn und die elektronegativen Diode 651
c. Zinn und die elektronegativen Triode 653
a. Monodiodsalze (653). b. Didiodsalze (654). c. Tridiodsalze (654).
Stannate . 654
Legirungen . 663
Platin . 664
a. Platin und die elektronegativen Monode 668
b. Platin und die elektronegativen Diode 670
Platinate . 670
c. Platin und die elektronegativen Triode 672
Platinammonverbindungen . 672
Legirungen des Platins . 674
Iridium . 675
a. Iridium und die elektronegativen Monode 675
b. Iridium und die elektronegativen Diode 676
Osmium . 676
a. Osmium und die elektronegativen Monode 677
b. Osmium und die elektronegativen Diode 677
Legirungen . 678

Seite

VII. Gruppe. Wismuth, Gold, Rhodium und Ruthenium 679
Wismuth . 679
a. Wismuth und die elektronegativen Monode 681
b. Wismuth und die elektronegativen Diode 682
Salzähnliche Verbindungen des Wismuths 683
Legirungen des Wismuths 685
Gold . 685
a. Gold und die elektronegativen Monode 686
b. Gold nnd die elektronegativen Diode 688
c. Gold und die elektronegativen Triode 689
Legirungen . 689
Vergolden . 690
Rhodium. 691
a. Rhodium und die elektronegativen Monode 691
b. Rhodium und die elektronegativen Diode 691
Ruthenium . 692
a. Ruthenium und die elektronegativen Monode 692
b. Ruthenium und die elektronegativen Diode 692

VIII. Gruppe. Wolfram, Vanad, Molybdän, Niob und Tantal 692
Wolfram . 693
a. Wolfram und die elektronegativen Monode 693
b. Wolfram und die elektronegativen Diode 694
c. Wolfram und die elektronegativen Triode 697
Vanad . 698
a. Vanad und die elektronegativen Monode 698
b. Vanad und die elektronegativen Diode 699
Vanadate . 700
c. Vanad und die elektronegativen Triode 701
Molybdän . 702
a. Molybdän und die elektronegativen Monode 702
b. Molybdän und die elektronegativen Diode 702
b. Molybdän und die elektronegativen Triode 705
Niob . 705
Tantal . 706

IX. Gruppe. Zircon, Titan, Silicium und Carbon 707
Zirconium . 707
a. Zirconium und die elektronegativen Monode 707
b. Zirconium und die elektronegativen Diode 708
Titan . 709
a. Titan und die elektronegativen Monode 709
b. Titan und die elektronegativen Diode 710
Titanate . 711
Die sogenannten Titansalze 712
c. Titan und die elektronegativen Triode 713
Silicium . 714
Silicate . 714
Anhang . 732
Carbon . 734

Seite
a. Carbon und die elektronegativen Monode 735
b. Carbon und die elektronegativen Diode 735
c. Carbon und die elektronegativen Triode 735
a. Cyan und die elektropositiven Elemente 737
Sogenannte Doppelcyanüre 741
Platincyanüre 745
Gold und Cyan 745
b. Cyan und die elektronegativen Elemente 746

Die Hydrocarbüre und deren Verbindungen 748
A. Elektropositive monodige Radicale der Formel: $H_{2n+1}C_n$ 748
Methyl 748
a. Methyl und die elektronegativen Monode 749
Verhalten des Chlors zum Methylchlorür 750
b. Methyl und die elektronegativen Diode 751
c. Methyl und die elektronegativen Triode 753
d. Methyl und Metalle 755
a. Monodiodsalze (756). b. Didiodsalze (756). c. Tridiodsalze (757).
Aethyl 757
a. Aethyl und die elektronegativen Monode 758
Verhalten des Chlors zum Aethylchlorür 758
b. Aethyl und die elektronegativen Diode 759
c. Aethyl und die elektronegativen Triode 764
d. Aethyl und die Metalle 765
a. Monodiodsalze (765). b. Didiodsalze (765). c. Tridiodsalze (767).
Propyl 768
a. Propyl und die elektronegativen Monode 768
b. Propyl und die elektronegativen Diode 768
c. Propyl und die elektronegativen Triode 769
Butyl 769
a. Butyl und die elektronegativen Monode 769
b. Butyl und die elektronegativen Diode 769
c. Butyl und die elektronegativen Triode 770
Amyl 770
a. Amyl und die elektronegativen Monode 771
b. Amyl und die elektronegativen Diode 771
Oxysalze des Amyls 771
c. Amyl und die elektronegativen Triode 772
d. Amyl und Metalle 773
Caproyl (773). Capryl (773). Cetyl (773). Ceryl (774). Melyl (774).
B. Elektronegative monodige Radicale der Formel: $H_{2n-1}C_n$ 775
Formyl 777
Acetyl 780
Chlorderivate der Acetylverbindungen 784
Propionyl (789). Butyryl (790). Valeryl (792). Capronyl (793). Oenanthyl (794). Capricyl (795). Pelargyl (795). Caprinyl (796). Lauryl (796). Myristyl (797). Palmityl (797). Stearyl (797). Cerotyl (798). Melyssyl (798).
Wachsarten 798

Seite

C. Elektropositive monodige Radicale der Formel: $H_{2n-1}C_n$ 799
Allyl . 799
D. Elektronegative Radicale der Formel: $H_{2n-3}C_n$ 800
Acryl (801). Angelicyl (801). Oleyl (802).
E. Elektropositive monodige Radicale der Formel: $H_{2n-7}C_n$ 803
Phenyl . 803
Chlor-, brom- und nitrogenhaltige Derivate der Phenylverbindungen 804
Benzyl (805). Xylyl (806). Cumyl (806). Cymyl (806).
D. Elektronegative Radicale der generellen Formel: $H_{2n-9}C_n$ 807
Benzoyl (807). Toluyl (812). Cuminyl (812). Anisyl (814). Cumaryl (814).
E. Elektropositive diodige Radicale der generellen Formel: $H_{2n}C_n$ 814
Methylen (815). Aethylen (815). Propylen (818). Rutylen (818). Amylen (819). Caproylen (819). Oenanthylen (819).
F. Elektronegative diodige Radicale:
a) der generellen Formel: $H_{2n-2}C_n$ 819
Glycolyl (819). Lactyl (820). Butyllactyl (821). Leucyl (821).
b) der generellen Formel: $H_{2n-4}C_n$ 822
Oxalyl (822). Malonyl (824). Succinyl (824). Pyrotartryl (825). Adipyl und Pimelyl (825). Suberyl (825). Sebacyl (825).
G. Elektropositive triodige Radicale 826
Lipyl . 826
Natürlich vorkommende Fette und Oele 832
H. Verbindungen, in welchen elektronegative diodige und triodige Radicale anzunehmen sind, deren entsprechende elektropositiven Radicale unbekannt sind . 834
a) Tartrylreihe . 834
Mellithyl . 834
Malylverbindungen . 834
Fumarylverbindungen . 835
Tartrylverbindungen . 835
Mucylverbindungen . 839
Salicyl . 839
Chinylverbindungen . 840
Krokonyl . 841
b. Citrylreihe . 841
Citrylverbindungen . 841
Aconitylverbindungen . 841
Meconylverbindungen . 842
Chelidonylverbindungen . 842
I. Alkaloloïde . 842
a. Oxygenfreie Alkaloïde (843). b. Oxygenhaltige Alkaloïde (843). Alkaloïde der Cinchoneen (844). Alkaloïde der Strychneen (845). Alkaloïde der Solaneen (845). Einzelnstehende Alkaloïde (846).
K. Kohlenhydrate . 846
L. Mannit und diesem ähnliche Körper 853
M. Glycoside . 854
Derivate des Galläpfelgerbstoffs 857
N. Chromogene und Farbstoffe . 858

Seite

O. Aetherische Oele 864
P. Harze 868
Q. Einige im Obigen noch nicht erwähnte Producte der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohle 872
R. Albumine oder eiweissartige Stoffe 875
S. An die Albumine sich direct anreihende Stoffe 879
T. Aus den eiweissartigen Stoffen durch den Lebensprocess der Thiere hervorgegangene Verbindungen 881
Sogenannte zusammengesetzte Harnstoffe 885
U. Fäulniss und Verwesung 892
V. Das Wesentlichste über die Ermittlung der Zusammensetzung organischer Verbindungen (Elementar-Analyse) 894
W. Allgemeine Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften 899
X. Typenlehre 904

Alphabetisches Verzeichniss der Holzschnitte.

Absorption des Carbondioxyds durch Wasser S. 314.
Absorption von Schwefeldioxyd durch Wasser 150.
Aetzen von Glas durch Hydriumfluorür 333.
Analyse der atmosphärischen Luft nach Lavoisier 194.
—— des Hydriumsulfürs 135.
—— der Nitrate 221.
—— des Nitrogendioxyds 220.
—— des Nitrogenmonoxyds 226.
Aufbewahren von Oxygen 79.
Ausscheidung von Arsen aus dem Trioxyd durch Kohle 279.
—— von Blei aus Verbindungen durch elektropositivere Metalle 589.
—— von Oxygen aus Pflanzen 82.
—— von Quecksilber aus Verbindungen durch Soda 609.
—— von Zinn aus Verbindungen durch den elektrischen Strom 644.
Bildung von Ammoniumchlorür aus Ammoniakgas u. Hydriumchlorürgas 200. 205.
—— von Antimonpentachlorid 286.
—— des Arsenspiegels 274. 279.
—— von Arsentrichlorid 276.
—— von Carbondioxyd durch Reduction von Metalloxyden mittelst Kohle 306.
—— von Carbondioxyd durch Wechselwirkung von Carbonaten und Hydriumsalzen 306.
—— von Bleisulfat aus Bleimonoxyd und Schwefeldioxyd 602.
—— von Chlornitrür 208.
—— von Dihydriumphosphür 246.
—— von Hydrargidiodür 70.
—— von Hydriumnitrat in feuchter Luft 211.
Bildung von Hyriumoxür durch Verbrennen von Hydrium 90.
—— von Hydriumphosphat 254.
—— von Hydriumphosphit 265.
—— von Hydriumsulfat aus Schwefeltrioxyd und Hydriumoxür 159.
—— von Natriumhydrat aus Natrium und Hydriumoxür 101.
—— von Nitrogen aus Ammoniumnitrit 224.
—— von Phosphortrioxyd 264.
—— von Schwefeldioxyd aus Cupridoxür und Schwefel 145.
—— von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Oxygen 154.
—— von Selendioxyd 185.
—— von Trihydriumphosphit 265.
Brennen des Gypses 432.
Carbondioxyd kein Verbrennungsunterhalter 312.
Chlor, Einwirkung auf Pflanzen 53.
Chlor, ein Verbrennungsunterhalter 56.
Condensation von Ammoniakgas 198.
—— des Carbondioxyds 308.
—— von Chlor 110.
—— von Hydriumchlorür 57.
—— von Schwefeldioxyd durch Druck 147.
—— - - - Kälte 148.
—— von Schwefelgas 131.
Condensationsmethode Faraday's 57.
Condensationsrohr 180.
Contactwirkung des Platins 87. 154. 667.
Daniell'sche Zelle 586.
Darstellung von Aethyloxür 759.
—— von Ammonium-Amidocarbonat 404.
—— von Ammoniaklösung 203.
—— von Arsentrichlorid 277.
—— von Blei in krystallinischer Form 598.

Darstellung von Carbondioxyd in fester Form 309.
—— von Carbondioxyd in flüss. Form 308.
—— von Carbondisulfid 318.
—— von Chlornitrür 210.
—— von Chlorwasser 54.
—— von Dihydriumphosphür 246.
—— von Eisen in reinem Zustand 524.
—— von Ferroferridoxür 531.
—— von Gasen, s. Entwicklung.
—— von Hydriumchlorür in flüss. Form 57.
—— - - in wässriger Lösung 60.
—— von Hydriumcyanür 738. 739.
—— von Hydriumfluorür 74.
—— des Hydriumnitrats 213.
—— von Hydriumsilicofluorid 327.
—— von Hydriumsilicür 336.
—— von Hydriumsulfat 231.
—— des Hydriumsulfürs in flüssiger Form 180.
—— von Kaliumchlorat 382.
—— von Mangan 506.
—— von Natrium 351.
—— von Nitrogen aus atmosphär. Luft 196.
—— des Nitrogendioxyds 219.
—— des Nitrogendioxyd enthaltenden Hydriumnitrats 222.
—— von Nitrogenmonoxyd 225.
—— von Phosphor in amorphem Zustand 242.
—— von Phosphorpentoxyd 252.
—— von Phosphortrichlorid 247.
—— von Schwefel in amorpher Form 131.
—— von Schwefel in krystallinischer Form 130.
—— von Schwefeldioxyd in wässriger Lösung 150.
—— des Schwefeltrioxyds 154.
—— des Siliciumtetrachlorids 328.
—— des Strontiums 423.
—— von Zinn in krystallinischer Form 644.
—— von Zinnchlorid 648.
Destillation des Hydriumsulfats 162.
—— von Wasser 94.
Destillationsapparat aus Blei 74.
—— aus Platin 74.
Destillirblase 95.
Döbereiner's Zündmaschine 667.
Elektrolyse des Wassers 10.
Elementaranalyse 895.
Entwässern des Gypses 432.
Entwicklung von Ammoniak 198.
—— von Carbondioxyd 307.
—— von Carbonmonoxyd 302.
—— von Chlor 51.
—— von Dihydriumphosphür 246.
—— von Hydrium 44. 46. 47.
—— - - im Kleinen 83.
—— von Hydriumbromür 65.
—— von Hydriumchlorür 57.
—— von Hydriumfluorür 246.
—— von Hydriumsilicür 336.
—— von Hydriumsulfür 134. 138. 141. 142.
—— von Nitrogen aus Ammoniak u. Chlor 208.
—— von Nitrogen aus Ammoniumnitrit 224.
—— von Nitrogenoxür 234.
—— von Oxygen aus Calciumoxür durch Chlor 117.
—— von Oxygen aus Hydrargidoxür 5. 78. 79.
—— - - im Kleinen 83.
—— - - aus Manganmonoxyd und Hydriumsulfür 511.
—— von Schwefelchlorür 143.
—— von Trihydriumphosphür 244.
Eudiometerröhre 83.
Eudiometrie 13.
Faraday's Condensationsmethode 57.
Galvanoplastischer Apparat 586.
Gasometer 90. 92.
——, Füllen desselben 93.
Harmonika, chemische 89.
Hydrium, kein Verbrennungsunterhalter 48.
Kippscher Schwefelwasserstoffapparat 141.
Knallgasbrenner 91.
Knallgasexplosion 85.
Knallgasgebläse 92.
Knallgasseifenblasen 85.
Kühler, Liebig'scher 738.
Kühlfass 95.
Kugelapparat 895.
Liebig'scher Ofen 154. 895.
Marsh'scher Apparat 274.
Nachweis des Arsens 274.
—— des Phosphors 240. 264.
—— des Quecksilbers 609.
Natterer's Apparat 308.
Reactionen des Hydriumsulfürs 140.
Reduction des Arsentrioxyds 279.
Schwefelkammer 131.

Schwefelsäurekammer 231.
Sefströmofen 506.
Sicherheitsröhre 60.
——, Wirkung derselben 204.
Spectralapparat 438.
Spectren der Metalle der Natrium- und Calciumpruppe 442.
Sublimation von Arsen 272.
—— von Iod 68.
—— von Quecksilber 609.
—— von Schwefel 131.
Trennung des Arsens von organischen Substanzen 277.
Ueberfüllen des Carbondioxyds in ein anderes Gefäss 307.
Verbrennung durch Chlor 56.
—— von Diamant in Oxygen 305. 311.
—— von Dihydriumphosphür an der Luft 246.
—— von Eisen durch Oxygen 81. 531.
—— von Hydrium in Chlor 56.
—— von Hydriumsilicür an der Luft 336.
—— von Kalium auf Wasser 379.
—— von Kohle in Kaliumnitrat 392.
—— durch Oxygen 81. 144.
—— von Phosphor in atmosphärischer Luft 196. 252.
—— von Phosphor in Oxygengas 252.
—— von Phosphor unter Wasser durch Chlordioxyd 120.
—— von Phosphor unter Wasser durch Oxygen 252.
—— von Phosphorgas 264.
—— von Schwefel in Oxygen 144.
Vereinigung von Bleimonoxyd und Schwefeldioxyd 602.
—— von Chlor und Antimon 3.
—— von Chlor und Hydriumoxür 110.
—— von Oxygen und Hydrium durch Contact mit Platin 87. 667.
Vereinigung von Schwefel und Kohle 4.
—— von Schwefel und Kupfer 4. 133.
—— von Schwefeldioxyd und Oxygen durch Platinschwamm 154.
—— von Schwefeltrioxyd u. Hydriumoxür 159.
—— von Oxygen und Hydrium durch Elektricität 13. 83.
—— von Oxygen, Nitrogen und Hydriumoxür durch Elektricität 211.
Verfertigung von Natriumdraht 349.
—— von Seifenblasen, mit Hydrium gefüllt 49.
—— - - mit Knallgas gefüllt 85.
Wechselwirkung von Ammoniakgas und Hydriumchlorürgas 200. 205.
—— von Carbondioxyd und Kalium 312.
—— zwischen Chlor und Calciumoxür 117.
—— von Hydriumoxür und Chlor im Sonnenlicht 54.
—— von Hydriumsulfür u. Schwefeldioxyd 152.
—— von Kalium und Hydriumoxür 379.
—— von Natrium und Hydriumoxür 101.
—— zwischen Phosphor u. Chlordioxyd 120.
—— von Phosphorpentoxyd und Hydriumoxür 254.
—— zwischen Schwefel u. Cupridoxür 145.
—— von Zink und Hydriumsulfür 135.
Zelle, Daniell'sche 586.
Zersetzung des Carbondioxyds durch Kalium 318.
—— von Hydrargidoxür durch Wärme 5.
—— von Hydriumchlorür durch Wärme 110.
—— von Hydriumsulfosulfat durch Wärme 180.
Zündmaschine Döbereiner's 667.
Zusammensetzung des Carbondioxyds 310 311.

Einleitung.

Unter Naturwissenschaft verstehen wir die geordnete Gesammtheit aller von der Natur durch sinnliche Wahrnehmung erlangten Kenntnisse. — Um das grosse Gebiet der Naturwissenschaft leichter überblicken zu können, war man gezwungen, dasselbe in mehrere Abtheilungen und diese selbst wieder in Unterabtheilungen zu zerlegen. Zwischen den einzelnen Theilen existiren jedoch durchaus keine scharfen Grenzen, sondern wir begegnen fast überall den stetigsten Uebergängen. — Die Feststellung der einzelnen Theile ergab sich aus der Zusammengehörigkeit der sie bildenden Objecte und Erscheinungen von selbst, und bietet sowohl der beschränkten Arbeitskraft des Einzelnen, sowie dem Anfänger in Betreff des Studiums gewisse Vortheile dar. Für den mit der Wissenschaft Vertrauten tritt aber der Werth dieser künstlichen Trennung mehr und mehr zurück und die Wissenschaft erscheint ihm wieder als das ursprüngliche Ganze.

Versuchen wir nun, in Rücksicht auf das so eben Erwähnte, aus dem Ganzen der Naturwissenschaft denjenigen Theil abzugrenzen, welcher das Object der Chemie ist.

Körper nennen wir Alles, was Raum erfüllt. — Wann die Körper mit unsern Sinnesorganen in Wechselwirkung treten, gehen in diesen Veränderungen vor, welche durch die Nerven zu unserm Bewusstsein gelangen. Wir verlegen unwillkürlich die Ursachen dieser Eindrücke, indem wir unsere Sinnesorgane ganz ausser Spiel lassen, in die Körper selbst und nennen sie ihre Eigenschaften.

Durch diese Eigenschaften werden die Körper zunächst von einander unterschieden und als Einzelnwesen, Individuen, erkannt. Einen Theil der Eigenschaften lernen wir aber erst aus den Erscheinungen kennen, welche durch die Wechselwirkung der Körper hervorgebracht werden, indem wir in solchen Fällen aus den Erscheinungen auf gewisse, dieselben bedingende Eigenschaften der Körper — Eigenschaften, die sich also nur indirect erkennen lassen — schliessen. Nach dieser Verschiedenheit zerfällt die Naturwissenschaft in zwei Haupttheile: Der erste Haupttheil befasst sich mit dem Studium und der Aufzählung aller Eigenschaften, welche direct erkannt wer-

den; er wird in der Regel Naturbeschreibung oder Naturgeschichte genannt. — Bei der Betrachtung der Körper in dieser Beziehung findet man, dass ein Theil derselben mit gewissen Vorrichtungen begabt ist, durch welche sie mit andern Körpern in Wechselwirkung treten. Solche Vorrichtungen werden Organe genannt, und Körper, an welchen dieselben bemerkt werden, heissen demnach organische Körper oder auch, solange jene Organe ihre ursprüngliche Function verrichten, lebende Wesen. An andern Körpern dagegen sind derartige Vorrichtungen nicht vorhanden und sie werden daher unorganische oder anorganische Körper genannt. Auf diese wesentliche Verschiedenheit gründet sich eine weitere Eintheilung der Naturgeschichte in: 1) Beschreibung der anorganischen Körper: Mineralogie, Krystallographie etc. 2) Beschreibung organisirter Körper: Botanik mit Pflanzenanatomie, Zoologie mit Thieranatomie. — Der zweite Haupttheil begreift das Studium derjenigen Eigenschaften, welche erst aus den durch die Wechselwirkung der Körper hervorgehenden Erscheinungen erschlossen werden. Es hat den Namen Naturlehre erhalten. Die Naturlehre zerfällt nun ebenfalls, je nachdem sie sich mit den anorganischen oder organischen Körpern beschäftigt, in zwei Theile. Wir nennen den Theil, welcher sich mit den erstern befasst: die Naturlehre im engern Sinne und den Theil, welcher die organisirten oder lebenden Wesen zum Gegenstand seiner Betrachtung macht: Physiologie. Bei Betrachtung der Eigenschaften, welche in das Gebiet der Naturlehre im engern Sinne gehören, begegnen wir solchen, welche allen Körpern, oder wenigstens einem grossen Theile derselben, gemein sind, so dass auch die Erscheinungen, welche durch dieselben bedingt werden, entweder genau dieselben oder doch nur gradweise von einander verschieden sind. Dagegen wurden wieder Erscheinungen beobachtet, welche nur durch ganz bestimmte Eigenschaften gewisser Körper hervorgebracht wurden. Hierauf gründet sich nun eine weitere Unterabtheilung, nämlich in: 1) Naturlehre der generellen Eigenschaften oder Physik und 2) Naturlehre der speciellen und individuellen Eigenschaften oder Chemie.

Die Physiologie wird weiter eingetheilt in Pflanzenphysiologie und Thierphysiologie. Beide bilden gegenwärtig noch für sich bestehende Wissenschaften. Wenn aber einzelne Bestandtheile oder Organe der Pflanzen und Thiere mit andern Körpern in Wechselwirkung treten, ohne dass die Gesammtheit des lebenden Wesens dabei in Betracht kommt, verlieren diese Theile den Charakter des Organischen und können als anorganische Körper betrachtet werden. Dadurch entstehen die Theile der Chemie, welche häufig mit dem Namen Pflanzen- oder Thierchemie belegt werden.

Physik und Chemie hängen auf das Innigste mit einander zusammen. Es giebt zwar viele Naturerscheinungen im Gebiete der Physik, welche mit der Chemie durchaus Nichts gemein haben, aber es giebt keine chemische Erscheinung, welche nicht zugleich von physikalischen begleitet wäre. Wenn sich z.B. zwei Metalle berühren, so erhalten sie Eigenschaften, welche sie vor ihrer Berührung nicht hatten, sie sind elektrisch geworden, ohne dass an den Metallen selbst ausserdem die geringste Veränderung wahrzunehmen ist. Aus folgendem Bei-

spiel erhellt aber, dass der Erfolg der blossen Berührung zweier verschiedener Körper weit tiefgreifenderer Natur sein kann. Eine grosse Flasche (Fig. 1) sei mit Chlor, einem gelbgrünen Gase gefüllt. In dem kleinen Kölbchen, welches mit der Flasche durch eine weite Kautschuckröhre verbunden ist, befinde sich gröblich gepulvertes Antimon, ein fast silberweisses Metall. In dem Momente nun, in welchem das Kölbchen soweit gehoben wird, dass das Antimon in die Flasche fällt, mit dem Chlor in Berührung kommt, tritt eine glänzende Feuererscheinung (eine Art Feuerregen) ein, die so lang anhält, als noch Metall nachgeschüttet wird oder Chlor in der Flasche vorhanden ist.* Nach und nach verschwindet die Farbe des Chlors und statt des Antimons erscheint auf dem Boden der Flasche eine gelbliche Flüssigkeit. Wird nun das Kölbchen aus der Kautschuckröhre gezogen, so ist ein deutliches Einströmen von Luft wahrnehmbar, ein Beweis, dass in der Flasche ein luftleerer Raum entstanden ist. Aus der Vereinigung von Chlor und Antimon resultirte demnach unter Licht- und Wärmeentwicklung ein flüssiger Körper, welcher von seinen Bestandtheilen vollständig verschieden ist. Das Chlor und Antimon haben sich chemisch durchdrungen. Das Product der Durchdringung wird Chlorantimon genannt.



Fig. 1.

Fügen wir nun zu diesem Chlorantimon Wasser, so tritt in Folge einer neuen chemischen Veränderung eine milchige Trübung ein. Das Wasser ist nämlich selbst ein zusammengesetzter Körper und seine Bestandtheile sind Wasserstoff und Sauerstoff. Wenn es nun mit dem Chlorantimon in Wechselwirkung tritt, so vereinigt sich der Wasserstoff des Wassers mit dem Chlor des Chlorantimons zu Chlorwasserstoff, welcher in dem überschüssig zugesetzten Wasser aufgelöst bleibt, und das Antimon des Chlorantimons vereinigt sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu Antimonsauerstoff (Antimonoxyd), welcher als ein weisser unlöslicher Körper die milchige Trübung bedingt. Es finden hier also durch Wechselzersetzung zwei chemische Durchdringungen zu gleicher Zeit statt.

Zur chemischen Durchdringung ist Grundbedingung, dass sich wenigstens einer der beiden Körper im flüssigen oder gasigen Zustande befinde, aber ausserdem müssen noch gewisse andere Bedingungen erfüllt sein. Von hervorragendstem Einfluss auf das chemische Verhalten der Körper ist die **Wärme**, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht.

* Beim Füllen der Flasche muss die Gasleitungsröhre bis auf den Boden der Flasche geführt werden. Nach dem Füllen verschliesst man das Kautschuckrohr durch einen Kork und setzt das Kölbchen mit dem Antimon erst beim Beginn des Versuchs an. Das Antimon schütte man nur sehr langsam ein, weil sonst der Boden der Flasche zu heiss wird und das Gefäss zerspringen könnte. Bedeckt man vorher den Boden der Flasche mit Sand, so wird diese Gefahr vollkommen vermieden, aber der Versuch verliert an Eleganz.

In einem Kölbchen (Fig. 2) befinde sich ein Gemenge von Schwefel und gröblich gepulverter Kohle. In einem andern ähnlichen Kölbchen (Fig. 3) sei



Fig. 2.



Fig. 3.

ein Gemenge von Kupferfeilspänen und Schwefel enthalten. In beiden Fällen haben wir also ein bloss mechanisches Gemenge vor uns. Kohle, Kupfer und Schwefel können noch so fein zertheilt sein, sich in noch so inniger Berührung befinden, sie werden immer durch die Loupe oder das Mikroskop als einzelne differente Theile von einander unterschieden und auf mechanische Weise, z. B. Schlämmen, von einander getrennt werden können. — Erhitzen wir nun beide Kölbchen mit ihrem Inhalt und sehen wir zu, welche Erscheinungen dadurch hervorgerufen werden. Im Kölbchen mit Kohle und Schwefel wird der Schwefel zunächst durch die Wärme flüssig, bei weiterm Erhitzen geht er in Gasform über und erfüllt das ganze Kölbchen mit einem braunrothen Dampf. In den obern kältern Theilen des Kölbchens aber condensirt sich das Schwefelgas zu hellgelben Tropfen und lässt man langsam erkalten, so setzt sich nach und nach sämmtlicher Schwefel in dem obern Theil des Kölbchens als eine hellgelbe Kruste an, während sich auf dem Boden die Kohle unverändert vorfindet. — Die Erscheinungen, welche dabei auftreten, sind demnach rein physikalischer Natur; und obgleich der Schwefel mit der Kohle bei verschiedenen Temperaturen, sowohl in tropfbar flüssigem als elastisch flüssigem Zustand, in Berührung kam, fand dennoch keine Vereinigung statt.

Ganz verschieden hievon ist die Erscheinung, welche durch das Erwärmen des Kölbchens mit dem Kupfer und Schwefel hervorgebracht wird, denn schon nach gelindem Erwärmen beginnt der Inhalt zu erglühen, eine Feuererscheinung durchzieht das ganze Gemenge und nach Beendigung derselben zeigt sich der Inhalt des Kölbchens vollständig verändert. Der Schwefel und das Kupfer haben sich vereinigt, es ist ein neuer Körper entstanden, welcher in seinen Eigenschaften weder mit dem Schwefel noch mit dem Kupfer das Geringste gemein hat. Wir nennen diesen neuen Körper Schwefelkupfer. — Die chemische Reaction wurde in diesem Falle durch das Erwärmen eingeleitet; während, wie wir sahen, Kohle und Schwefel unter denselben Verhältnissen nicht aufeinander einwirkten. Lassen wir Kohle und Schwefel unter andern Umständen und zwar so auf einander einwirken, dass die Kohle in einer Glasröhre bis zum Glühen erhitzt und dann der Schwefel in Gasform darüber geleitet wird, so vereinigt sich die Kohle mit demselben, indem ein dem Verbrennen an der Luft ganz analoger Process stattfindet. Es entsteht ein farbloses charakteristisch riechendes Gas, welches sich durch Abkühlen zu einer leicht beweglichen, farblosen, durchsichtigen und stark lichtbrechenden Flüssigkeit verdichtet. — Aus der Vereinigung der ganz unschmelzbaren schwarzen Kohle und des bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls starren Schwefels entsteht

also eine leicht bewegliche Flüssigkeit, der Schwefelkohlenstoff, ein Körper, dessen Eigenschaften von denen seiner Bestandtheile vollkommen verschieden sind. — Der Grund, wesshalb sich Kohle und Schwefel nicht schon beim ersten Versuche vereinigten, liegt darin, dass dort der Schwefel schon eher verdampfte, als die Kohle die zu ihrer Vereinigung mit dem Schwefel nöthige Temperatur annehmen konnte. Diese Versuche zeigen aufs Deutlichste, welchen Einfluss die Wärme auf die Vereinigung zweier Körper ausübt.

Eine chemische Veränderung durch Wärme von ganz anderer Art, wie die bisher beschriebenen, lernen wir durch folgende Betrachtungen kennen. Wird Quecksilber in Berührung mit der atmosphärischen Luft längere Zeit bei einer seinem Kochpunkte nahen Temperatur erhalten, so vereinigt es sich mit einem Bestandtheil der Luft, welchen wir später als Sauerstoff näher kennen lernen werden, zu einem rothen krystallinischen Körper, der gewöhnlich rothes Quecksilberoxyd genannt wird. Der neue Körper besteht also, ähnlich wie das Chlorantimon, aus einem Metall, dem Quecksilber, und einem Gase, dem Sauerstoff.

Wird dieser Körper für sich erhitzt, so färbt er sich dunkler und seine Farbe geht nach und nach fast in's Schwarze über; aber beim Erkalten nimmt er die ursprünglich rothe Farbe wieder an und zeigt sich als vollkommen unverändert. Die beobachtete Veränderung war also rein physikalischer Natur, indem sie auf einem blossen Farbenwechsel beruhte. Wird jedoch das durch Erwärmen schwarz gewordene Quecksilberoxyd noch stärker erhitzt, so nimmt es nach und nach an Masse ab und verschwindet endlich vollständig. Auch diese Veränderung könnte eine physikalische Erscheinung, eine Aenderung der Aggregatform, sein; allein diess ist nicht der Fall, denn, wird diese scheinbare Verflüchtigung des Quecksilberoxyds unter gewissen Vorkehrungen vorgenommen, welche dessen Schicksal näher verfolgen lassen, so zeigt sich, dass wir es hier durchaus nicht mit einer einfachen Verflüchtigung zu thun haben, sondern dass das Quecksilberoxyd durch die Hitze in seine Bestandtheile, in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt wird. Einen zur Beobachtung dieses Hergangs geeigneten Apparat zeigt Figur 4. In dem zugeschmolzenen Ende der zweimal gebogenen Glasröhre (aus schwer schmelzbarem Glas) befindet sich rothes Quecksilberoxyd. Wird nun erhitzt, so werden durch die Ausdehnung der im Apparate enthaltenen Luft gleich Anfangs durch die engerere mit der Zersetzungsröhre mittels eines durchbohrten Korkes verbundene gebogene Gasleitungsröhre, deren eines

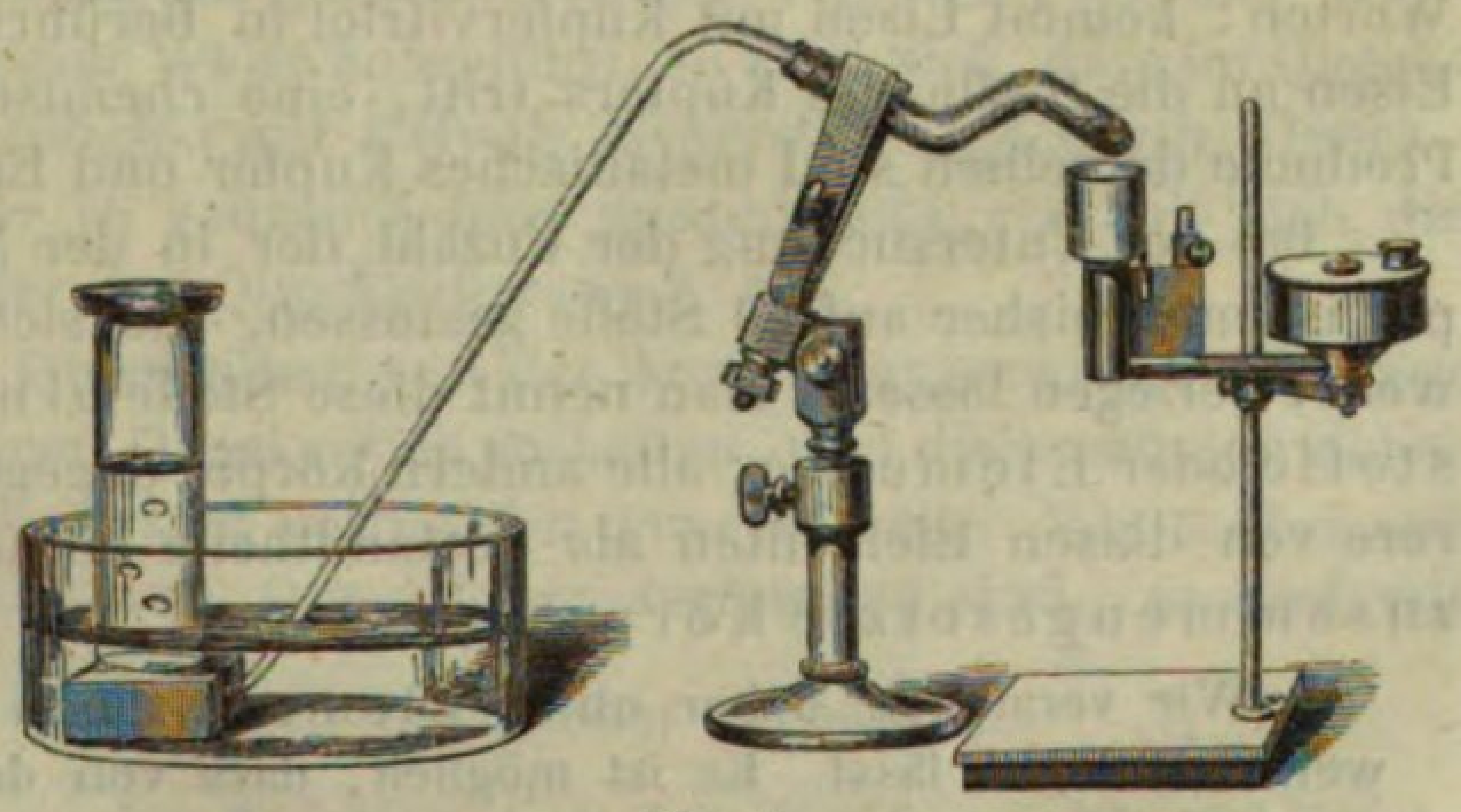


Fig. 4.

Ende unter Wasser taucht, Luftblasen entweichen. Diese werden aber nach und nach seltner, weil sich, auf diese Weise erhitzt, die Luft nur bis zu einem

gewissen Grade ausdehnen kann. Bei fernerem stärkerem Erhitzen beginnt die Gasentwicklung von Neuem und die jetzt ganz regelmässig austretenden aus reinem Sauerstoff bestehenden Gasblasen werden in einem ganz mit Wasser gefüllten Cylinder aufgefangen. Während der Entwicklung des Sauerstoffs beschlägt sich die Zersetzungsröhre oberhalb des Quecksilberoxyds mit einem metallischen Spiegel von Quecksilber, welcher bei fortgesetzter Einwirkung der Hitze sich so vermehrt, dass sich das Quecksilber endlich zu Tropfen vereinigt und in die zweite Biegung herabfliesst. Die Ansammlung des Quecksilbers, sowie das Entweichen des Gases dauert, wenn die Erhitzung nicht unterbrochen wird, so lang an, als noch eine Spur von Quecksilberoxyd in der Röhre vorhanden ist. — Es zeigt also dieser Versuch, dass durch die Einwirkung der Hitze das rothe Quecksilberoxyd in seine Bestandtheile zerlegt wird; es zerfällt in das flüssige Quecksilber und den gasförmigen Sauerstoff.

Ein chemischer Process, wie die Zersetzung des rothen Quecksilberoxyds, wobei also ein Körper in zwei oder mehrere andere zerfällt, heisst eine chemische Zersetznng — Analyse — während die Bildung eines Körpers aus zwei oder mehreren verschiedenen, wie z. B. die Vereinigung des Quecksilbers mit dem Sauerstoff zu rothem Quecksilberoxyd, eine Zusammensetzung — Synthese — genannt wird.

Sehr häufig kommen bei chemischen Reactionen Zersetzung und Vereinigung zugleich vor. Einen solchen Fall lernten wir schon bei der Wechselwirkung von Chlorantimon und Wasser kennen (S. 3.) Einfacher und klarer tritt uns diese Art von chemischer Reaction durch folgenden Versuch vor Augen:

Wird Kupfervitriol in Wasser gelöst, so entsteht eine blaue Flüssigkeit.* Bringt man in diese ein Stück blankes Eisen, so überzieht sich dasselbe augenblicklich mit metallischem Kupfer. Nach längerer Zeit, während welcher sich immer mehr Kupfer ausscheidet, ist die blaue Farbe der Lösung verschwunden und durch eine hellgrünliche ersetzt. In der Lösung ist nun kein Kupfer mehr enthalten, alles hat sich an dem Eisen abgeschieden. Aber das Eisen selbst zeigt sich an seiner Oberfläche verändert (es erscheint wie zerfressen) indem sich ein Theil desselben unter Bildung von Eisenvitriol auflöste, welcher sich nun statt des Kupfervitriols in Lösung befindet, oder mit andern Worten: kommt Eisen mit Kupfervitriol in Berührung, so findet, indem das Eisen an die Stelle des Kupfers tritt, eine chemische Reaction statt und die Producte derselben sind metallisches Kupfer und Eisenvitriol.

Bei der Untersuchung der Unzahl der in der Natur vorkommenden Körper ist man bisher auf 60 Stoffe gestossen, die sich ihrer Qualität nach nicht weiter zerlegen lassen. Man nennt diese Stoffe einfache Körper, Grundstoffe oder Elemente; alle andern Körper dagegen, welche zwei oder mehrere von diesen Elementen als Bestandtheile enthalten, werden demgemäss zusammengesetzte Körper genannt.

Wir verstehen daher unter Element einen Körper, welcher sich nicht weiter zerlegen lässt. Es ist möglich, dass von den 60 Stoffen, welche gegen-

* Das Wasser selbst ist in Bezug auf die Reaction ganz Nebensache, es dient nur als Mittel zur Verflüssigung des Kupfervitriols. Man kann sich dasselbe vollständig wegdenken und so die Flüssigkeit als geschmolzenen oder flüssigen Kupfervitriol betrachten.

wärtig als Elemente betrachtet werden, einer oder mehrere als zusammengesetzt erkannt werden, so wie dass noch mehrere Stoffe aufgefunden werden, welche als Elemente zu betrachten sind. Die Zahl 60 ist daher nur in Bezug auf den gegenwärtigen Standpunkt der Chemie von Bedeutung.

Die Aufgabe der Chemie besteht daher in der Aufzählung der Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen, sowie in der Auffindung derjenigen Gesetze, durch welche die durch chemische Wechselwirkung hervorgebrachten Erscheinungen bedingt sind; die Chemie kann daher in dieser Beziehung als »die specielle Physik der Elemente und ihrer Verbindungen definirt werden.« (Vergleiche S. 2).

Bei der bisherigen Betrachtung der chemischen Processe wurden die Veränderungen, welche die in Frage kommenden Körper erleiden, bloss ihrer Qualität nach in's Auge gefasst, und es bleibt nun noch übrig, die Thatsachen zu erörtern, welche sich unter Berücksichtigung der Qualitäten der sich vereinigenden oder bei einer chemischen Zersetzung isolirt auftretenden Körper herausstellen. Wir werden auch hier zunächst von einigen Beispielen ausgehen. Es wurde weiter oben die Bedingung erwähnt, unter welcher sich Quecksilber und Sauerstoff zu rothem Quecksilberoxyd vereinigen; hier haben wir nun noch folgende Fragen zu beantworten: 1) Wird bei der Bildung von Quecksilberoxyd, von einer bestimmten Menge Quecksilber stets eine und dieselbe Menge Sauerstoff aufgenommen, oder können sich beide Stoffe in verschiedenen Gewichtsverhältnissen mit einander zu Quecksilberoxyd vereinigen? und zeigt sich nun, dass sich beide Körper nur in einem Verhältniss vereinigen, so ergiebt sich die zweite Frage: welches ist dieses Verhältniss? — Ebenso drängt sich in Betreff der Reaction zwischen Kupfervitriol und Eisen die Frage auf: wird für eine und dieselbe Menge Eisen, welche in Lösung geht, stets eine bestimmte Quantität Kupfer abgeschieden, oder vertreten sich bei verschiedenen Versuchen diese Stoffe nach verschiedenen Verhältnissen?

Der Apparat, in welchem die Zersetzung des Quecksilberoxyds vorgenommen wird, kann leicht so eingerichtet werden, dass sich sowohl der erhaltene Sauerstoff als das Quecksilber der Quantität nach bestimmen lassen, woraus sich dann die Zusammensetzung des Quecksilberoxyds von selbst ergiebt. Werden nun die Analysen in dieser Weise ausgeführt, so zeigt sich, dass im Quecksilberoxyd unter allen Umständen auf 1 Gwth. Sauerstoff 12,5 Gwth. Quecksilber enthalten sind; oder in ganzen Zahlen ausgedrückt, verhält sich die Menge des Sauerstoffs zu der des Quecksilbers $= 2 : 25$.

Werden z. B. 5 Grm. Quecksilberoxyd der Analyse unterworfen, so zeigt sich, dass dieselben 4,63 Grm. Quecksilber enthalten, und diese müssen daher mit $5 - 4,63 = 0,37$ Grm. Sauerstoff verbunden gewesen sein. Wenn aber mit 0,37 Gwth. Sauerstoff 4,63 Gwth. Quecksilber verbunden sind, so sind mit 1 Gwth. Sauerstoff $\frac{4,63}{0,37} = 12,5$ Gwth. Quecksilber verbunden.

Wenden wir uns nun zu der Reaction zwischen Kupfervitriol und Eisen. Wird hier nach Beendigung derselben durch Wägung bestimmt, wie viel das Eisen an Gewicht verloren hat (wie viel also von demselben in Lösung über-

gegangen ist) und wie viel dafür Kupfer abgeschieden wurde, so zeigt sich, dass unter allen Umständen für 100 Gewichtstheile in Lösung übergegangenen Eisens 112 Gewichtstheile Kupfer abgeschieden werden; und es verhalten sich daher die Mengen, nach welchen sich Eisen und Kupfer bei dieser Reaction vertreten = 100:112 = 25:28.

Aehnlich wie in den so eben besprochenen zwei Fällen zeigen sich ganz allgemein bestimmte Verbindungsverhältnisse, woraus sich folgendes wichtige Gesetz ergibt: Wenn Körper chemisch aufeinander einwirken, mögen dieselben Elemente oder Verbindungen von Elementen sein, so geschieht diess stets nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, und hieraus folgt, dass jeder zusammengesetzte Körper, welcher als ein chemisches Individuum zu betrachten ist, seine Bestandtheile in ganz bestimmten Verhältnissen enthalten muss.

Das Wachs und die in der Natur vorkommenden Fette sind z. B. keine chemischen Individuen, sondern Gemenge verschiedener Verbindungen. Das Wachs selbst und die Fette lassen sich ebenfalls in allen Verhältnissen zusammenschmelzen und obgleich die geschmolzenen Massen vollkommen homogen sein können, so fehlt ihnen doch der Hauptcharakter des chemischen Individuums. Aus einem ähnlichen Grunde kann eine Lösung von Kochsalz in Wasser durchaus nicht als eine chemische Verbindung betrachtet werden.

Wir werden später sehen, dass, obgleich sich Stoffe nur nach ganz bestimmten Verhältnissen chemisch vereinigen, diese Bestimmtheit dennoch eine gewisse Verschiedenheit zulässt. Wenn sich z. B. 7 Gewichtstheile des Körpers A mit 4 Gwth. des Körpers B vereinigen, so entstehen 11 Gwth. des Körpers AB. Nun kann es kommen, dass unter gewissen Bedingungen mit den 11 Gwth. des Körpers AB sich noch einmal 4 Gwth. des Körpers B zu 15 Gwth. des Körpers ABB vereinigen. Der Körper A vereinigt sich demnach mit dem Körper B nach zwei verschiedenen Verhältnissen, im Verhältniss von 7 : 4 und von 7 : 8: aber diese Verhältnisse sind dennoch ganz bestimmt und unwandelbar. — Wir werden aus denselben Elementen zusammengesetzten Körpern, welche ihre Bestandtheile nahezu in demselben Verhältniss enthalten, begegnen, die aber dennoch unter allen Umständen in ihrer Zusammensetzung eine bestimmte Differenz zeigen, und es ist dann diese Differenz, durch welche sich solche Körper als chemische Individuen manifestiren. Aber wir kennen auch Körper, die vollkommen gleiche quantitative Zusammensetzung, ja selbst manche physikalische Eigenschaften gemein haben, aber dennoch als verschiedene chemische Individuen betrachtet werden müssen. Ein Beispiel wird diess klar machen. Wenn sich ein Körper, den wir durch $(3a+b)$ bezeichnen wollen, mit dem Körper $(4a+2b)$ vereinigt, so entsteht ein Körper, dessen quantitative Zusammensetzung offenbar durch $7a+3b$ gegeben ist; derselbe Körper kann aber auch, wenn wir weiter nichts berücksichtigen als das Gewichtsverhältniss der in ihm enthaltenen Bestandtheile, erhalten werden, wenn sich zwei Körper von der Zusammensetzung $(5a+2b)$ und $(2a+b)$ mit einander vereinigen, denn $(5a+2b)+(2a+b) = 7a+3b$. Da aber bei chemischen Verbindungen nicht bloss die Quantitäten der Bestandtheile, sondern auch ihre übrigen Eigenschaften in Betracht kommen, so ist klar, dass wenn die Eigenschaften der sich vereinigenden Körper verschieden sind, auch die Eigenschaften der aus ihnen hervorgegangenen Producte trotz ihrer gleichen Zusammensetzung verschieden sein können. Man nennt solche Körper isomere.

Umgekehrt giebt es aber auch Körper, welche obgleich in physikalischer Beziehung ganz verschieden, in chemischer doch als identisch zu betrachten sind. Solche Stoffe sind z. B. die schwarze, amorphe Kohle, der metallisch glänzende, hexagonal krystallisirende Graphit, und der durchsichtige, stark lichtbrechende regulär krystallisirende Diamant. Bei solchen Körpern geht die Verschiedenheit so weit, dass sie sich nicht einmal unter denselben Bedingungen mit andern Körpern chemisch vereinigen, und bei ihrer Vereinigung mit ein und demselben Körper verschiedene Wärmemengen frei werden lassen. Aber dennoch sind sie in chemischer Beziehung als identisch zu betrachten, denn die Vereinigung mit ein und demselben Körper geht nach dem gleichen Verhältniss vor sich und die neu enstandenen Verbindungen sind weder in physikalischer noch chemischer Beziehung verschieden: dieses Verhalten berechtigt daher zu dem Rückschluss, dass die Kohle, der Graphit und der Diamant als ein und dasselbe chemische Individuum zu betrachten sind.* — Für chemische Individualität in diesem Sinne wird hier einfach die Benennung Stoff oder Materie gebraucht. Es ist dabei ganz gleichgültig, ob der Körper starr, flüssig oder gasförmig ist, und zwar ist hier unter Stoff hauptsächlich die Materie der bis jetzt als Elemente anerkannten Körper zu verstehen, während wir dem Worte Materie die allgemeinere Bedeutung beilegen. — Erst wenn die Materien ihrer Form nach oder als zu einander in Wechselwirkung begriffen aufgefasst werden, nehmen sie die Bedeutung von Körpern an. Je nachdem die durch Wechselwirkung verschiedener Körper hervorgebrachten Erscheinungen in das Gebiet der Physik oder Chemie fallen, spricht man dann von physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Materien. Nur in wenig Fällen kann es zweifelhaft sein, ob eine Erscheinung der Physik oder der Chemie angehört. Die physikalischen Erscheinungen sind nie von einer Aenderung der Materie begleitet, während diess bei chemischen Erscheinungen stets der Fall ist; denn es vereinigen sich entweder zwei oder mehrere Körper zu einem neuen, dessen Materie von der seiner Bestandtheile verschieden ist, oder ein zusammengesetzter Körper zerfällt in mehrere andere von verschiedener Materie.

Besonders wichtige Thatsachen in Betreff der Erklärung der chemischen Processe ergeben sich aus der Betrachtung des Verhaltens zusammengesetzter Körper gegen den elektrischen Strom. Bevor wir jedoch näher hierauf eingehen, ist es nothwendig, die Bedeutung einiger der dabei vorkommenden Ausdrücke festzustellen. — Man nimmt in der Regel zwei verschiedene Elektricitäten an; streng genommen kann aber nur von einem elektrisch differenten Zustand zweier Körper die Rede sein. Nennen wir z. B. die elektrische Differenz, welche zwei Metalle nach ihrer Berührung zeigen, 2E, so kann offenbar, wenn der elektrische Zustand des einen Metalls durch +E bezeichnet wird, der des andern durch —E gegeben werden. Dasjenige Metall, dessen elektrischen Zustand man durch +E bezeichnet, nennt man dann das elektropositive, während das andere das elektronegative genannt wird und nur in diesem Sinne sind in folgender Entwicklung die Ausdrücke elektropositiv und elektronegativ zu nehmen.** — Diejenigen, welche zwei wirklich

* Die Eigenschaft ein und derselben Materie in verschiedenen Krystallsystemen zu krystallisiren wird im Allgemeinen Polymorphie genannt. Krystallisirt die Materie nur in zwei Systemen, so heisst sie dimorph, krystallisirt sie in drei Systemen, so wird sie trimorph genannt.

** Positiv und negativ bedeutet in Bezug auf Elektricität, was warm und kalt in Bezug auf Temperatur bedeutet, ein Mehr oder ein Weniger.

einander entgegengesetzte Elektricitäten annehmen, nennen die Enden einer elektrischen Kette Pole und zwar den einen negativ, den andern positiv. Der Bestandtheil, welcher sich bei der Zersetzung an dem positiven Pol ausscheidet, wird der negative, und der, welcher sich am negativen Pol ausscheidet, der positive Bestandtheil der Verbindung genannt. *Faraday*, welcher bei seinen Betrachtungen nur von einer Elektricität ausgeht, hat dafür andere Ausdrücke eingeführt, welche vor den erwähnten den Vorzug haben, dass sie keine Hypothese in sich schliessen. Er nimmt — und diess zwar willkürlich — die Richtung des Stroms, als vom Kupfer oder Platin zum Zink gehend, an (welche also mit der des elektropositiven Stroms der andern Ansicht übereinstimmt) und nennt die Stelle, wo der Strom in den zu zersetzenden Körper eintritt, die Anode (von ἀνά, hinauf oder hinan und ὁδός, der Weg; sie stimmt mit dem positiven Pol überein) und die Stelle, wo der Strom den Elektrolyt verlässt, Kathode (von κατά, hinab; sie stimmt mit dem negativen Pol überein). Die Bestandtheile, in welche der Elektrolyt zerlegt wird, nennt er Jonen (von ἰών, das Gehende, sich Bewegende) und zwar den Bestandtheil welcher sich an die Anode begiebt, das Anion und den, welcher an der Kathode auftritt, das Kathion. Die Drähte, durch welche der Strom zugeführt wird, heissen Elektroden, die Zersetzung des Elektrolyts selbst wird Elektrolyse genannt.

Bei der Betrachtung der Elektrolyse werden wir hauptsächlich von der des Wassers, als den für unsern Zweck in vieler Beziehung geeignetsten Elektrolyten, ausgehen.

Das Wasser ist eine Verbindung von zwei Elementen. Diese Elemente sind im isolirten Zustand permanente Gase und treten daher bei der Elektrolyse als solche auf. Um dieselben auffangen und näher beobachten zu können, bedient man sich des Fig. 5 abgebildeten Apparats. Die beiden an irgend einem Gestell hängenden Cylinder sind vor Beginn des Versuchs ganz mit Wasser gefüllt. Die Elektroden bestehen, damit keine Nebenwirkung stattfinde, aus Platin und sind so angebracht, dass sie theilweise in die Glasröhren hineinragen. (Das chemisch reine Wasser wird von dem elektrischen Strom nur sehr schwierig zersetzt. Es ist daher bei diesem Versuche ein möglichst starker Strom, d. h. möglichst viele Grove'sche oder Bunsen'sche Zellen in der starken Anordnung nothwendig. Man versetzt das Wasser in der Regel mit etwas Schwefelsäure, um dasselbe, wie man sich ausdrückt, besser leitend zu machen. Weiter unten, bei der Abhandlung der Schwefelsäure, wird ausführlicher auf die Zersetzung eines solchen Wassers eingegangen werden. Für unsern Versuch ist es ganz gleichgültig, ob man reines Wasser oder mit Schwefelsäure versetztes anwendet. Geschieht letzteres, so genügen 3 bis 4 Bunsen'sche Zellen vollkommen). Die Zersetzung beginnt in dem Momente, in welchem die Kette geschlossen wird. Sie giebt sich durch die an den Elektroden auftretenden und in die Glasröhren emporsteigenden Gasblasen zu er-

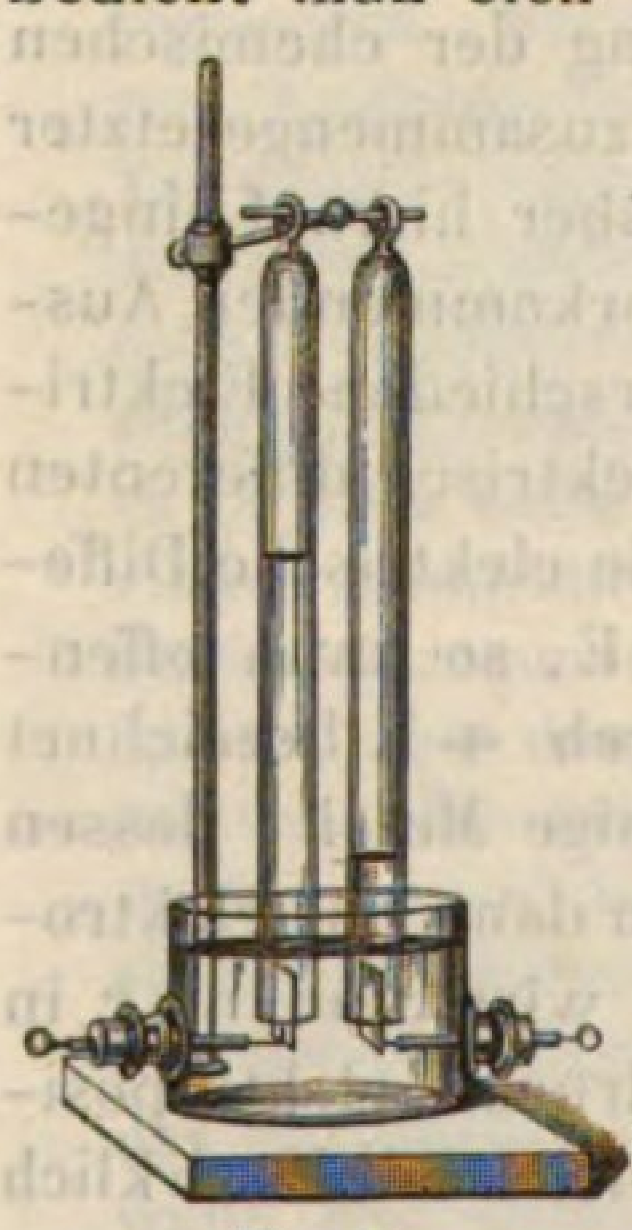


Fig. 5.

kennen. Die Niveaux in den Glasröhren fallen in demselben Maasse, als sich an den Elektroden Gas entwickelt und zwar zeigt sich in unserm Falle, dass sich an der Kathode genau noch einmal so viel Gas als an der Anode ausscheidet.

Die beiden an den Elektroden abgeschiedenen Gase haben Nichts als die Gasform mit einander gemein, in allem Uebrigen zeigen sie die grösste Verschiedenheit und man kann, wenn man ihr Verhalten zu andern Körpern vergleicht, ähnlich wie von entgegengesetzten Elektricitäten, von entgegengesetzten Eigenschaften dieser Stoffe sprechen. Bringt man z. B. in das Gas, welches sich an der Anode abgeschieden hat, einen glimmenden Span, so entflammt derselbe augenblicklich und verbrennt mit grosser Lebhaftigkeit. * Dieses Gas wird Sauerstoff genannt, derselbe Körper, welchem wir schon bei der Zerlegung des rothen Quecksilberoxyds durch Wärme begegneten. Wird dagegen in das Gas, welches sich an der Kathode abgeschieden hat, ein brennender Span eingeführt, so erlischt derselbe augenblicklich, das Gas selbst aber entzündet sich und verbrennt wie gewöhnliches Beleuchtungsgas, nur mit viel weniger leuchtender Flamme. Man nennt diesen Körper Wasserstoffgas oder Wasserstoff. **

So oft nun auch die Elektrolyse des Wassers wiederholt werden mag, so zeigt sich, dass sich dem Volumen nach stets noch einmal so viel Wasserstoffgas als Sauerstoffgas ausscheidet, und es ist somit die wichtige Thatsache, dass das Wasser durch Elektrolyse in 1 Volumen Sauerstoffgas und 2 Volumen Wasserstoffgas zerlegt wird, festgestellt. Es sei hier im Voraus bemerkt, dass bei der Elektrolyse aller Körper, deren Jonen in Gasform auftreten, ähnliche einfache Verhältnisse stattfinden. Da aber nur der geringste Theil der Elektrolyte in zwei gasförmige Körper zerlegt wird (in der Regel ist nur der eine flüchtig, häufig beide starr oder flüssig) so können die Jonen der übrigen Elektrolyte nur nach ihren Gewichtsmengen mit einander verglichen werden, und es ist daher der Verallgemeinerung wegen rathsam, auch die Gasvolumverhältnisse auf Gewichtsverhältnisse überzuführen, wozu nur die Kenntniss der specifischen Gewichte der betreffenden Gase nöthig ist. Durch die genauesten Versuche wurde gefunden, dass 1 Volumen Sauerstoffgas 16mal so viel wiegt, als 1 Volumen Wasserstoffgas. Da nun aus dem Wasser auf 1 Volum Wasserstoff $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff abgeschieden wird, so folgt, dass sich die Gewichtsmenge des Wasserstoffs zu der des Sauerstoffs wie 1 : 8 verhält, d. h. dass im Wasser 8mal so viel Sauerstoff als Wasserstoff enthalten ist.

Eine zweite wichtige Thatsache ist, dass, während das Wasser zersetzt wird, stets eine bestimmte der Menge der abgeschiedenen Jonen proportionale Wärmemenge verschwindet. Bringt

* Es ist hiebei besonders hervorzuheben, dass nicht das Gas brennt, sondern dass durch dasselbe der Span verbrannt wird.

** Der Wasserstoff ist das Kathion, der Sauerstoff das Anion des Elektrolyts. Gebraucht man dagegen die Benennung positiv und negativ, so nennt man den Wasserstoff den elektropositiven, den Sauerstoff den elektronegativen Bestandtheil des Wassers.

man nämlich während der Zersetzung zwischen den beiden Elektroden ein Thermometer an, so zeigt sich zwar, dass die Temperatur des Wassers in einer bestimmten Zeit um ein Bestimmtes steigt; allein werden bei einem zweiten Versuche die beiden Elektroden durch einen dünnen Platindraht von solcher Länge verbunden, dass die Stärke des Stroms dieselbe bleibt, so ergiebt sich, dass unter diesen Verhältnissen die Temperatur des Wassers in derselben Zeit um Vieles höher steigt, als wenn, wie im vorigen Falle, zugleich Zersetzung stattfindet. Durch den zweiten Versuch erfährt man demnach, wie viel Wärme dem Wasser durch den den Platindraht durchziehenden Strom, wobei also keine Zersetzung statt haben kann, in einer bestimmten Zeit zugeführt wird. Dagegen lässt sich aus dem ersten Versuch ermitteln: 1) wie viel dem Elektrolyt durch denselben Strom während Zersetzung sattfindet Wärme zugeführt und 2) wie viel dabei gleichzeitig von dem Elektrolyt zersetzt wurde. Wird nun die Wärmemenge, welche dem Wasser während es Zersetzung erleidet zugeführt wird, von derjenigen Wärmemenge abgezogen, welche ihm durch den den Platindraht durchziehenden Strom mitgetheilt wird, so ergibt sich aus der Differenz die Wärmemenge, welche zu der Trennung der Jonen verbraucht wurde, oder, wie es oben ausgedrückt wurde, bei der Elektrolyse verschwindet. Weiter unten wird gezeigt werden, dass durch die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff diese Wärme wieder zum Vorschein kommt, für jetzt jedoch genügt es, das Factum festgestellt zu haben, dass bei der Elektrolyse eine der Menge der isolirten Jonen proportionale Wärmemenge verbraucht wird.*

Aendert man den Apparat Fig. 5 so ab, dass die beiden Elektroden unter ein und dieselbe mit Wasser gefüllte Glasröhre zu stehen kommen, so steigt in diese sowohl der Wasserstoff als Sauerstoff empor und es wird auf diese Weise ein Gasgemenge erhalten, welches die beiden Stoffe genau in demselben Verhältnise enthält, in welchem sie sich aus dem Wasser entwickeln. Von diesem Gasgemenge lasse man nun eine kleine Quantität, etwa 3 C.C., in eine ganz mit Quecksilber gefüllte Eudiometerröhre emporsteigen, und bringe die Röhre, ohne dass Luft eindringt, in ein hohes mit Quecksilber gefülltes Standgefäss. Lässt man nun in der Weise, wie diess Fig. 6 veranschaulicht, zwischen den beiden in die Eudiometerröhre eingeschmolzenen Platindrähte einen elektrischen Funken überspringen, so entsteht unter Verschwinden des Gases eine kleine Explosion, das Quecksilber steigt in die Eudiometerröhre empor und die innere Wand derselben zeigt sich mit einem Hauch von Wasser be-

* Es möge hier noch in Kürze erwähnt werden, auf welche Weise man in beiden Fällen gleich starke Ströme auf das Wasser einwirken lassen kann. Hat man nämlich beim ersten Versuch, also während der Strom die Zersetzung bewirkt, an einer eingeschalteten Boussole den Ausschlag beobachtet, so hat man beim zweiten Versuch nur, ohne an den Elektroden und der Zersetzungszelle etwas zu ändern, zwischen die Elektroden einen so langen und dünnen Platindraht einzuschalten, dass die Boussole genau denselben Ausschlag zeigt, und dann die Temperatur des Wassers in der bestimmten Zeit zu beobachten. Sind die beiden Elektroden durch den Platindraht verbunden, so geht der Strom natürlich nur durch diesen und kann daher keine Zersetzung bewirken, sondern giebt seine Wärme einfach an das Wasser ab. — *Th. Woods*, Phil. Mag. [4] II, 268; Jahresbericht der Chemie 1851.

deckt. — Durch diesen Versuch ist dargethan, dass sich 2 C. C. Wasserstoffgas und 1 C. C. Sauerstoffgas, welche in den 3 C. C. Gasgemenges enthalten waren, geradeauf wieder zu Wasser vereinigt haben.

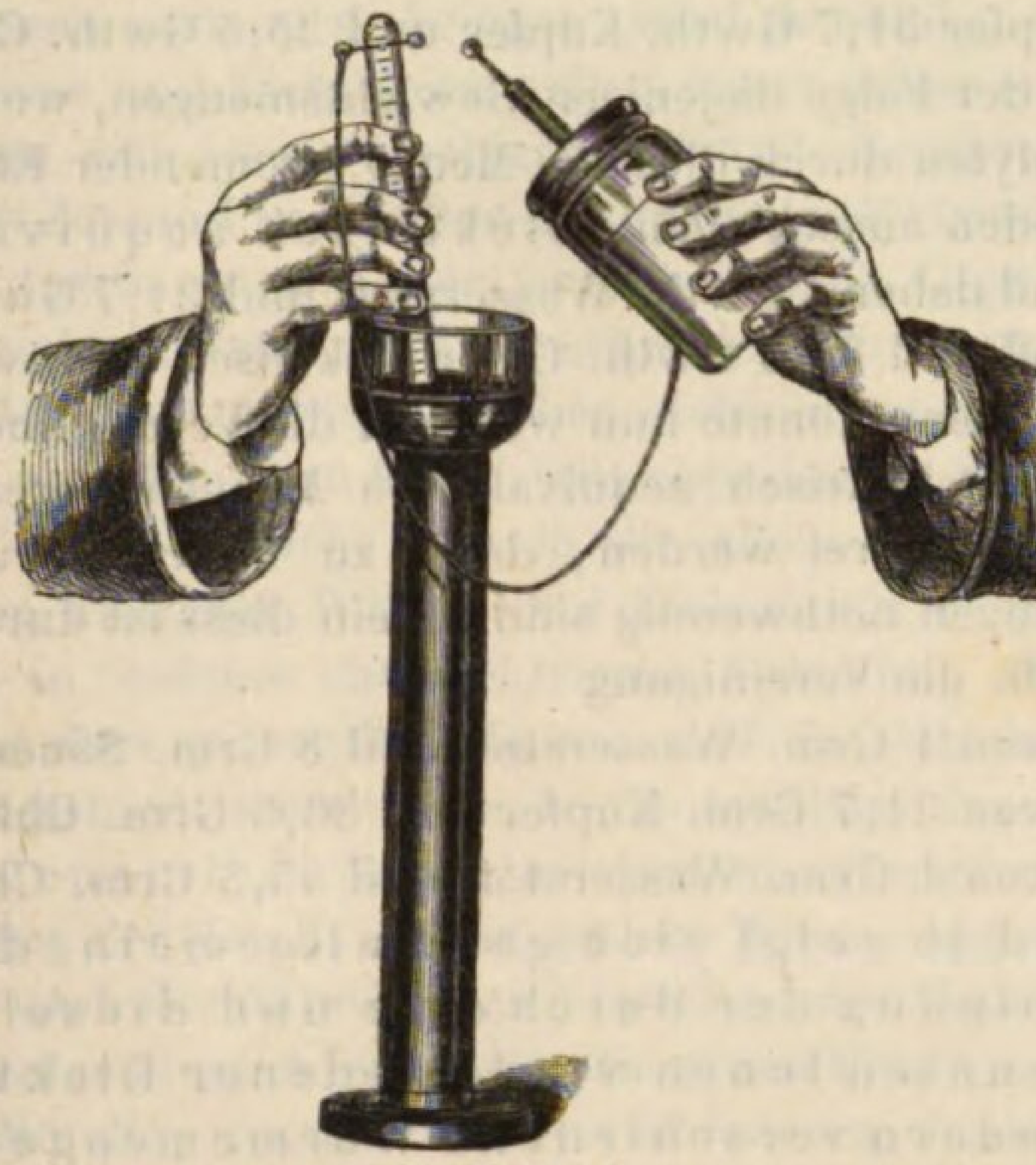


Fig. 6.

Wird dieser Versuch wiederholt, jedoch mit der kleinen Abänderung, dass in die Eudiometerröhre auf 1 C.C. Sauerstoff etwa 3 C. C. Wasserstoffgas gebracht werden*, so findet durch den elektrischen Funken zwar wiederum Wasserbildung statt, aber in der Röhre befindet sich nach der Explosion noch 1 C. C. Gas, und diess erweist sich bei näherer Prüfung als reines Wasserstoffgas. Würde man dagegen durch ein Gemenge von 2 C. C. Wasserstoffgas und 2 C.C. Sauerstoffgas einen elektrischen Funken schlagen lassen, so würde ebenfalls 1 C.C. Gas zurückbleiben, dieses aber würde sich als Sauerstoff erweisen; und so zeigt sich durchgängig, dass wenn im Eudiometer vom Wasserstoff und Sauerstoff nicht ganz genau auf 2 Volumen des erstern 1 Volumen des letztern enthalten ist, nach der Vereinigung zu Wasser so viel von dem einen oder dem andern Gase zurückbleibt, als nach obigem Verhältniss zuviel vorhanden ist. Daraus folgt, dass sich Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss von 1 : 2 Volumen oder dem Gewichte nach im Verhältniss von 8 : 1 mit einander zu Wasser vereinigen.

Bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff wird stets Wärme frei und die Menge lässt sich durch Versuche genau bestimmen. Wird nun die durch Vereinigung einer bestimmten Quantität Wasserstoff und Sauerstoff frei werdende Wärmemenge mit derjenigen, welche während der Trennung einer gleichen Quantität Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse verschwindet, verglichen, so ergiebt sich die höchst wichtige Thatsache, dass diese beiden Wärmemengen vollkommen gleich sind und es wird also zur Trennung einer bestimmten Menge Sauerstoff und Wasserstoff genau so viel Wärme verbraucht, als durch die Vereinigung derselben Mengen wieder frei wird.

Eine weitere wichtige Thatsache stellt sich durch folgende Versuche heraus. Lässt man einen elektrischen Strom auf mehrere Elektrolyte, z. B. Wasser, Chlorwasserstoff und Chlorkupfer zugleich einwirken, so ergiebt sich, dass in derselben Zeit, in welcher sich aus dem Wasser 1 Gwth. Wasserstoff

* Wie diess zu bewerkstelligen ist, wird unten bei der speciellen Betrachtung des Wassers näher erörtert werden.

und 8 Gwth. Sauerstoff ausscheiden, sich unter allen Umständen aus dem Chlorwasserstoff 1 Gwth. Wasserstoff und 35,5 Chlor und aus dem Chlorkupfer 31,7 Gwth. Kupfer und 35,5 Gwth. Chlor ausscheiden. — Wir werden in der Folge diejenigen Gewichtsmengen, welche sich aus verschiedenen Elektrolyten durch dieselbe Menge strömender Elektricität an gleichnamigen Elektroden ausscheiden, elektrisch aequivalent nennen. In diesem Sinne sind daher 1 Gwth. Wasserstoff und 31,7 Gwth. Kupfer, sowie 1 Gwth. Sauerstoff und 35,5 Gwth. Chlor elektrisch aequivalente Gewichtsmengen. *

Man könnte nun wohl auf die Vermuthung kommen, dass wenn sich Stoffe nach elektrisch aequivalenten Mengen vereinigen, stets dieselben Wärmemengen frei werden, da ja zu ihrer Isolirung die gleichen Elektricitätsmengen nothwendig sind, allein diess ist durchaus nicht der Fall, denn es giebt z. B. die Vereinigung

von 1 Grm. Wasserstoff und 8 Grm. Sauerstoff 34462 Wärmeeinheiten **
von 31,7 Grm. Kupfer und 35,5 Grm. Chlor 30624 Wärmeeinheiten und
von 1 Grm. Wasserstoff und 35,5 Grm. Chlor 23782 Wärmeeinheiten;

und so zeigt sich ganz allgemein, dass durch die Wiedervereinigung der durch eine und dieselbe Elektricitätsmenge getrennten Ionen verschiedener Elektrolyte nicht die gleichen, sondern verschiedene Wärmemengen frei werden.

Es ist bis jetzt nicht untersucht, wie sich die bei der Elektrolyse des Chlorwasserstoffs und Chlorkupfers auftretenden Wärmemengen zu denen verhalten, welche bei der Vereinigung der entsprechenden Körper frei werden; aber ohne Zweifel finden auch hier dieselben Verhältnisse statt, welche wir in Betreff des Wassers kennen lernten, so dass überhaupt ganz allgemein $A = a_1 + a_2$ ist, wenn man diejenige Wärmemenge, welche einem Elektrolyt durch eine bestimmte Menge Elektricität zugeführt wird, ohne dass dadurch Zersetzung stattfindet (welche man einfach die Stromeswärme nennen könnte) durch A, diejenige Wärmemenge aber, welche in dem Elektrolyt auftritt, während dieselbe Menge Elektricität zersetzend auf ihn einwirkt durch a_1 und endlich die Wärmemenge, welche durch die Wiedervereinigung der abgeschiedenen Ionen frei wird, durch a_2 bezeichnet.

Aus dem Obigen geht ausserdem noch hervor, dass wenn elektrisch aequivalente Gewichtsmengen zweier Körper mit einem dritten Körper in chemische Wechselwirkung treten, von diesem immer die gleiche Menge an der Reaction Theil nimmt. Es sind, wie wir sahen, 1 Gwth. Wasserstoff und 31,7 Gwth. Kupfer elektrisch aequivalent, und beide Mengen vereinigen sich mit 35,5 Gwth. Chlor zu Chlorwasserstoff oder Chlorkupfer. Ebenso sind 8 Gwth. Sauerstoff und 35,5 Gwth. Chlor elektrisch aequivalent und beide vereinigen sich mit 1 Gwth. Wasserstoff zu Wasser oder zu Chlorwasserstoff so wie mit 31,7 Gwth. Kupfer zu Sauerstoffkupfer oder Chlorkupfer.

* Wir werden im Verlauf unserer Entwicklung sehen, dass ein und derselbe Körper, nach verschiedenen Mengen elektrisch aequivalent sein kann, aber diese Mengen stehen dann unter sich in einem sehr einfachen Verhältniss.

** Unter Wärmeeinheit wird hier die Wärmemenge verstanden, welche die Temperatur von 1 Grm. Wasser um 1 Grad erhöht.

Um nun die Thatsache, dass die chemischen Processe nur nach bestimmten Verhältnissen vor sich gehen, mit der bei chemischen Processen auftretenden Wärme und Elektricität in Zusammenhang zu bringen, wird es nöthig, auf den Zusammenhang zwischen Wärme und Elektricität selbst etwas näher einzugehen. — Man weiss, dass wenn sich zwei verschiedene Metalle berühren, Elektricität auftritt, und nennt den Zustand in der Berührungsstelle elektrische Spannung. Werden die Metalle durch einen Leiter (welcher keine Gegenspannung verursacht und auch nicht zersetzt wird*) verbunden, so entsteht sowohl in den Metallen als im Leiter ein Zustand, welcher elektrischer Strom genannt wird, und in dem Metalle sowie in dem Leiter tritt eine diesem Strom entsprechende Wärmemenge auf, eine Thatsache, durch die allein schon zur Genüge der innige Zusammenhang zwischen Wärme und Elektricität dargethan ist. — Die Berührungsstelle, in welcher die elektrische Spannung auftritt, gehört sowohl dem einen als dem andern Metalle an, und da sich verschiedene Metalle gegen Wärme verschieden verhalten, so ist denkbar, dass in den sich berührenden verschiedenartigen Metalltheilchen eine thermische Aenderung vor sich geht, indem eines der Metalle an das andere Wärme abgiebt oder von ihm Wärme aufnimmt, je nach der Natur der sich berührenden Metalle. Die Grösse der Störung des thermischen Zustandes ist für dieselben Metallpaare stets dieselbe, für verschiedene Metalle, wegen ihrer verschiedenen thermischen Eigenschaften aber verschieden. Jedenfalls steht das thermische Verhalten und die elektrische Spannung der sich berührenden Metalle im innigsten Zusammenhang, und vielleicht ist sogar die Grösse der thermischen Aenderung mit der Grösse der elektrischen Spannung als identisch zu betrachten. — Die Aenderung in der Berührungsstelle der beiden Metalle kann aber, da die Metalle gute Leiter der Wärme sind, nicht auf diese beschränkt bleiben, sondern muss sich auf die ganze Masse der Metalle verbreiten, und es drängt sich daher die Vermuthung auf, ob nicht eben durch diese besondere Art der thermischen Aenderung in den Metallen der Zustand bedingt ist, welchen man ihren elektrischen nennt. — Nehmen wir nun einstweilen als ausgemacht an, dass durch die Berührung von dem einen Metall auf das andere Wärme überströmt, so würde, wenn man diese beiden Metalle durch einen Leiter verbindet, die Wärme wieder auf das entsprechende Metall zurückfliessen können. Dadurch kämen aber auch die Berührungsstellen, welche die Wärme zunächst abgaben — in welchen die erste thermische Störung vor sich ging — wieder auf ihren ursprünglichen thermischen Zustand, und es würde in ihnen dieselbe Aenderung, welche durch die erste Berührung bedingt war, von Neuem stattfinden. Nehmen wir nun an, dass sich dieser Vorgang stetig wiederhole, so würde dadurch ein gleichmässiges, eigenthümliches Strömen von Wärme hervorgerufen. — Der Leiter, durch welchen sich der elektrische Unterschied ausgleicht, zeigt nun in der That stets eine diesem Unterschied entsprechende Wärme und so möchte die Vermuthung gerechtfertigt sein, dass das Wesen des elektrischen Stroms in dieser besondern Art der Wärmeausgleichung zu suchen sei. — Dass durch Wärme allein Elektricität hervorgebracht werden

* Diess wird jedoch nur in der Thermosäule der Fall sein können.

kann, geht ganz besonders deutlich aus der Existenz der thermo-elektrischen Ströme hervor. Wenn in dem Kreise einer thermoelektrischen Kette, keine Temperaturdifferenz stattfindet, so kann nach dem Spannungsgesetze, da sich unter den vorausgesetzten Verhältnissen die Spannungen gegenseitig aufheben, von einem elektrischen Strom nicht die Rede sein. Der elektrische Strom wird erst dann hervorgerufen, wenn eine der Löthstellen erwärmt wird. Da sich die Metalle gegen Wärme verschieden verhalten, so besteht in der erwärmten Löthstelle eine andere thermische Differenz als in der kalten, die Spannungen in den Löthstellen müssen daher verschieden sein, können sich nicht mehr das Gleichgewicht halten und je nachdem die eine oder die andere überwiegend ist, entsteht der ihr entsprechende Strom.*

Sehen wir nun zu, wie sich zwei Metalle z. B. Quecksilber und Natrium, welche sich bei ihrer Berührung zugleich durchdringen, in thermoelektrischer Beziehung verhalten. So lange sich starres Quecksilber und Natrium berühren, tritt in ihrer Berührungsstelle, wie bei der Berührung verschiedener Metalle überhaupt, Störung des thermischen Zustandes ein, und würden die Metalle durch einen Leiter verbunden, so würde sich dieselbe durch ein Wärmerwerden desselben kund geben. Kommt dagegen flüssiges Quecksilber mit Natrium in Berührung, so vereinigen sich beide Metalle unter starker Wärmeentwickelung und lebhafter Feuererscheinung. Wir können nun auch hier annehmen, dass im Moment der Berührung der sich durchdringenden Metalle eine elektrische Spannung auftritt und eine um so grössere Wärmemenge in Elektricität umgesetzt wird, da sich hier die Metalle durch die ganze Masse durch berühren, wobei das Natrium elektropositiv, das Quecksilber dagegen elektronegativ würde. So wie sich aber Quecksiber und Natrium vereinigen, — eine neue Materie daraus hervorgeht, — fällt aller Grund zur elektrischen Spannung weg, weshalb die in Elektricität modificirte Wärme wieder als Wärme auftritt, die nun bis auf den Theil, welcher von der Quecksilbernatriumverbindung zurückgehalten wird, als freie Wärme entweicht. (Bei der Berührung des starren Quecksilbers und Natriums, welche ausserdem noch durch einen Leiter verbunden sind, fliesst dagegen die als Elektricität in Bewegung gesetzte Wärme durch den Leiter immer wieder zurück, um in der Berührungsstelle von Neuem die Modification zu erfahren, welche sie als Elektricität erscheinen lässt, ohne dass die Metalle selbst irgendwelche Veränderung erleiden.)

Einen ähnlichen Vorgang, wie bei der Vereinigung von Quecksilber und Natrium, nehmen wir bei allen chemischen Processen an.

Es wurde oben gezeigt, dass durch dieselbe Menge strömender Elektricität, welche auf Wasser und Chlorwasserstoff zersetzend einwirkt, im ersten Falle auf 1 Gwth. Wasserstoff 8 Gwth. Sauerstoff, im zweiten Falle auf 1 Gwth. Wasserstoff 35,5 Gwth. Chlor abgeschieden werden. Es drängt

* Wie bekannt kann auch durch Erwärmen eines und desselben Metalls unter gewissen Umständen Elektricität auftreten.

Ausserdem mag hier noch an die Nobili'sche Thon-Thermokette, und einen neuerdings von *Du Bois-Reymond* angestellten Versuch, wonach ungleich warme Kochsalzlösungen einen Strom erzeugen, erinnert sein.

sich daher, in Berücksichtigung des oben Gesagten, der Gedanke auf, dass bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff oder Chlor in den Materien dieser Körper zunächst eine bestimmte thermische Störung eintritt, wobei der Vorgang im Wasserstoff genau der entgegengesetzte von dem im Sauerstoff oder Chlor ist und zwar ist wegen der Verschiedenheit der Materien diese Aenderung von verschiedener Intensität. Diese Intensität lässt sich nicht *a priori* erkennen, sondern kann nur durch den Versuch gefunden werden, und dieser zeigt, dass in den in Rede stehenden Fällen die Intensität der Aenderung im Sauerstoff nur $\frac{1}{8}$, im Chlor nur $\frac{1}{35,5}$ von der entgegengesetzten Aenderung im Wasserstoff beträgt, woraus nun weiter folgt, dass der Aenderung im Wasserstoff nur durch die Aenderung in einer 8fachen Menge Sauerstoff oder 35,5fachen Menge Chlor genügt sein kann, und da sich nur solche Materien, welche diese eigenthümliche Aenderung erfahren haben, chemisch vereinigen, so erklärt sich hieraus, wesshalb die Vereinigung dieser Stoffe nur nach den erwähnten bestimmten Gewichtsverhältnissen stattfindet.

Der Grund aber, wesshalb sich 8 Gwth. Sauerstoff gegen 1 Gwth. Wasserstoff in elektrischer Beziehung genau so wie 35,5 Gwth. Chlor verhalten, ist eine weitere Frage, welche der Zukunft zu lösen bleibt. Erst wenn der Zusammenhang der übrigen Eigenschaften dieser Stoffe mit ihrem thermischen und elektrischen Verhalten erkannt ist, dürfen wir hoffen, auch in diese Verhältnisse Einsicht zu erlangen. Für jetzt müssen wir es eben für eine Eigenthümlichkeit, für eine Eigenschaft der Materien des Sauerstoffs und des Chlors hinnehmen, dass 8 Gewichtstheile des erstern und 35,5 Gewichtstheile des letztern in Bezug auf 1 Gewichtstheil Wasserstoff elektrisch gleichwerthig sind.

Obige Betrachtung lässt sich auf alle chemische Reactionen ausdehnen und wir nehmen daher ganz allgemein an, dass wenn verschiedene Materien sich vereinigend berühren, dieselben wegen ihrer verschiedenen thermischen Eigenschaften, indem eine bestimmte Wärmemenge in Elektricität umgesetzt wird, eine bestimmte elektrische Spannung annehmen, und dass sich nur solche Quantitäten einer jeden der Materien, welche die dieser Spannung entsprechende Aenderung erlitten haben, vereinigen können. — Diese Annahmen, durch welche demnach die bestimmten chemischen Proportionen erklärt wären, zusammengenommen, werden wir in der Folge die thermoelektrische Hypothese nennen. **Thermoelektrische Hypothese.**

Nach dieser Hypothese müsste im Momente der Vereinigung zweier Körper durch die Modification der Wärme in Elektricität eine entsprechende Erkältung eintreten; allein, da die Elektricität durch die Vereinigung wieder als Wärme auftritt, so kann durch die Reaction selbst keine nach aussen merkbare Temperaturveränderung hervorgebracht werden.* Wenn daher bei chemischen Processen Wärme frei wird, was meistens der Fall ist, so ist diess

* In allen diesen Fällen kann natürlich nicht von derjenigen Wärme die Rede sein, welche durch allenfallsigen Wechsel der Aggregatsform oder durch Condensation etc. frei wird.

allein durch die neu entstandene Materie bedingt und das Auftreten von Wärme kann daher auch nur als eine indirecte Folge der Reaction betrachtet werden, indem nur dann Wärme frei wird, wenn die neu entstandene Materie weniger Wärme enthält, als ihre Bestandtheile. So geht z. B. bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff oder Chlor nicht die ganze durch Ausgleichung der Elektricitäten erzeugte Wärme in das entstandene Wasser oder in den entstandenen Chlorwasserstoff über, sondern nur ein Theil derselben, während der andere als freie Wärme auftritt. — Bei vielen Reactionen findet dagegen keine Wärmeentwicklung statt. Diess ist besonders dann der Fall, wenn sich Körper wie AB und CD gegenseitig so umsetzen, dass daraus die Körper AD und BC resultiren. In diesen Fällen wird bei der Trennung gerade so viel Kälte erzeugt, als bei der Vereinigung wieder Wärme auftritt.

Versuchen wir nun mittels der oben aufgestellten thermoelektrischen Hypothese den innern Vorgang bei der Elektrolyse des Wassers sowie bei der Elektrolyse im Allgemeinen zu erklären.

Das Hauptresultat, welches die Elektrolyse des Wassers ergab, war, dass wenn man die Wärmemenge, welche eine bestimmte Menge strömender Elektricität ohne Zersetzung zu bewirken an das Wasser abgiebt, durch A, diejenige Wärmemenge, welche dieselbe Menge strömender Elektricität während sie Zersetzung bewirkt in dem Elektrolyt frei macht durch a_1 und endlich diejenige Wärmemenge, welche durch die Wiedervereinigung des getrennten Wasserstoffs und Sauerstoffs frei wird, durch a_2 bezeichnet, $A = a_1 + a_2$ ist.

Wird nun eine elektrische Kette durch Wasser geschlossen, so wird in der die Anode berührenden Wasserschicht der Sauerstoff, so wie in der die Kathode berührenden Wasserschicht der Wasserstoff in den Zustand versetzt, in welchem sie vor der Vereinigung waren, so dass beide Stoffe wieder isolirt auftreten. — Wir stellen uns vor, dass der Sauerstoff im Momente der Vereinigung mit dem Wasserstoff eine thermische Aenderung erlitt. Diese Aenderung wird durch den elektrischen Zustand der Anode beseitigt, wodurch der elektrische Zustand derselben selbst auf 0 gebracht wird. Es wird daher in dieselbe von Neuem Elektricität überströmen, und in der stetigen Wiederholung dieses Vorgangs liegt in diesem Falle die Ursache des elektrischen Stromes. In dem Momente aber, in welchem sich an der Anode der Sauerstoff vom Wasserstoff trennt, sind beide Stoffe genau unter denselben Verhältnissen mit einander in Berührung wie im Momente vor der Vereinigung, und es muss sich also zwischen denselben auch in diesem Falle die ihnen eigene elektrische Spannung geltend machen, eine bestimmte Wärmemenge in Elektricität umgesetzt werden. Der sich von seinem Sauerstoff trennende Wasserstoff der Anodenschicht befindet sich genau in demselben elektrischen Zustand wie die Anode selbst und bringt daher in der nächsten Wasserschichte denselben Vorgang hervor wie die Anode in der sie berührenden Wasserschicht. Der Sauerstoff der zweiten Schicht tritt jedoch nicht frei auf, sondern vereinigt sich mit dem ihm begegnenden Wasserstoff der Anodenschicht zu Wasser. Durch diese Vereinigung wird aber genau so viel Wärme erzeugt als bei der Trennung des Wasserstoffs und Sauerstoffs in der Anodenschicht verschwand, wesshalb sich nach Aussen keine Temperaturänderung durch diese Vorgänge

geltend macht. Der Wasserstoff der zweiten Schicht befindet sich in demselben elektrischen Zustande wie der Wasserstoff der Anodenschicht — oder wie die Anode selbst, bringt daher in der dritten Schicht denselben Vorgang, dieselbe Zersetzung hervor und dieser Vorgang pflanzt sich durch alle Schichten hindurch fort bis in die letzte, die Kathodenschicht. In dieser Schicht findet der Wasserstoff keinen Sauerstoff mehr vor, mit welchem er sich vereinigen könnte, da sich derselbe stets mit dem in der vorletzten Schicht auftretenden Wasserstoff vereinigt, und er muss daher indem er seinen elektrischen Zustand gegen die Kathode ausgleicht, in freiem Zustande auftreten. — Hieraus ergiebt sich also, dass in die Kathode stets genau so viel Elektricität überströmt, als die Anode an den Elektrolyt abgiebt, so dass auf diese Weise durch die Elektrolyse derselbe Effect hervorgebracht wird, als wenn der Elektrolyt durch einen metallischen Leiter ersetzt wäre; und dadurch, dass von jeder Wasserschicht in die nächste genau so viel Elektricität in Folge der Zersetzung und Wiedervereinigung übergeht, als von der Anode in den Sauerstoff der sie berührenden Schicht, scheint es, als ob den Elektrolyt derselbe Strom durchzöge, welcher den Draht durchzieht. — Da ferner bei der Wiedervereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff nicht die ganze dem sie getrennt habenden Strom entsprechende Wärmemenge, welche wir oben als Stromeswärme durch A bezeichnet haben, frei wird, sondern nur der durch a_1 bezeichnete Theil derselben, so ist klar, dass wenn sich bei der Elektrolyse Wasserstoff und Sauerstoff trennen, der Rest a_2 in freiem Zustand auftreten muss und so das Wärmerwerden des Elektrolytes bedingt.

Aus dieser Betrachtung erklärt sich zugleich, dass bei derselben elektromotorischen Kraft der Kette die Zersetzung mit der Entfernung der Elektroden abnehmen muss; denn die Zersetzung des zwischen den Elektroden befindlichen Wassers kann nur durch die gleichzeitige Einwirkung derselben erfolgen. Je weiter also dieselben von einander entfernt sind, desto geringer muss die Zersetzung werden (natürlich in gleichen Zeittheilen). — Ferner geht aus dieser Betrachtung hervor, dass wir das Wasser, so wie überhaupt alle Elektrolyte durchaus nicht als einfache Leiter der Elektricität betrachten; sie erscheinen nur als solche, weil in Folge der Zersetzung in jeder Schichte zwischen den Elektroden derselbe Vorgang stattfindet wie an den Elektroden selbst. Damit wäre auch zugleich erklärt, wesshalb das Eis, obgleich es eine niedrigere Temperatur besitzt als das Wasser, kein Leiter der Elektricität ist, während doch bei den eigentlichen Elektricitätsleitern die Leitungsfähigkeit mit der Temperaturerniedrigung zunimmt. Das Eis aber kann wegen seines starren Zustandes kein Elektrolyt sein, da die Elektrolyse Beweglichkeit der Ionen voraussetzt. Dasselbe gilt von allen Körpern, welche im starren Zustande nicht leiten, aber wenn sie in den flüssigen Zustand versetzt sind, als Leiter erscheinen.

Wir haben bisher der Einfachheit wegen bloss von Verbindungen solcher Körper gesprochen, welche als Elemente zu betrachten sind, so wie nur von solchen Elektrolyten, welche in zwei Elemente zerfallen, dabei aber nie ihre Natur als Elemente selbst besonders hervorgehoben; diese kam nie in Frage, ja wir lassen sogar dahin gestellt, ob die als Elemente betrachteten Körper

wirklich einfache Stoffe sind, und unsere Betrachtung hat daher auch für alle die Fälle Gültigkeit, in welchen wir es mit zusammengesetzten Körpern zu thun haben.

Im Folgenden geben wir nun die wichtigsten Fälle chemischer Reactionen: Es seien A, B, C und D elektrisch-aequivalente Mengen verschiedener Elemente. — Tritt nun das Element A mit dem zusammengesetzten Körper B C in chemische Wechselwirkung, so vereinigen sich entweder beide Körper direct, welche Reaction der Vereinigung zweier Elemente ähnlich ist (denn der Körper B C kann in diesem Falle als ein Ganzes betrachtet werden), oder das Element A vereinigt sich mit einem der Bestandtheile des Körpers B C unter Abscheidung des andern. Wir haben in diesem Falle nur anzunehmen, dass durch den Einfluss von A zuerst eine Trennung von B und C stattfindet und haben dann einfach eine Vereinigung zweier Elemente unter Isolirung eines dritten.

Treten die Körper A B und C D in Wechselwirkung, so findet entweder directe Vereinigung statt, als ob sich zwei Elemente verbänden, oder es findet Umsetzung in der Art statt, dass sich A mit C und B mit D vereinigt, ohne dass von irgend einem der Elemente etwas übrig bleibt.* Wir haben auch hier nur anzunehmen, dass sich im Momente der Reaction die vier Elemente im isolirten Zustand befinden, und können dann die Umsetzung als eine Vereinigung von zwei mal zwei Elementen betrachten; und da wir voraussetzen, dass in jedem dieser Körper die Bestandtheile nach elektrisch aequivalenten Mengen vorhanden sind, so ist klar, dass auch C gegen A und D gegen B elektrisch aequivalent sein muss, dass sich also jene Elemente auch in dieser Ordnung gerade auf mit einander vereinigen. — Ausserdem ist noch der Fall möglich, dass sich der zusammengesetzte Körper A B nur mit dem einen Bestandtheil des zusammengesetzten Körpers C D vereinigt, so dass der andere frei wird; dieser Fall ist aber, wenn man den zusammengesetzten Körper A B als ein Ganzes auffasst, einfach auf den ersten zurückzuführen.

Wie sich ein zusammengesetzter Körper A B mit einem Elemente C zu dem Körper A B C vereinigt, so kann er sich auch mit dem Elemente B zu A B B oder $A\,B_2$ vereinigen. Dass in dem Körper A B schon das Element B vorhanden ist, bleibt für diese Reaction ganz gleichgültig; denn wir haben es hier nur mit elektrisch aequivalenten Gewichtsmengen zu thun; wenn daher B und C elektrisch aequivalent sind und der Körper A B vereinigt sich mit dem Element C, so ist kein Grund vorhanden, wesshalb die Möglichkeit einer Vereinigung von A B und B ausgeschlossen sein sollte. (Es ist jedoch hiermit keineswegs gesagt, dass die Vereinigung auch wirklich vor sich gehen muss, sondern bloss, dass sie vor sich gehen kann). In gewissen Fällen kann sich der Körper $A\,B_2$ noch einmal mit dem Elemente B verbinden, wodurch dann der Körper $A\,B_3$ erhalten wird. — Vereinigt sich der Körper $A\,B_2$ mit dem zusammengesetzten Körper A B, so kann der Körper $A_2\,B_3$ erhalten werden; und so könnte aus der Vereinigung von $A_2\,B_3$ und 2 B die Verbindung

* Es sind diess diejenigen Reactionen, bei welchen in der Regel keine Temperaturveränderung nach Aussen wahrnehmbar wird.

A_2B_5 resultiren etc., so dass also durch die Vereinigung der Körper A und B unter gewissen Umständen folgende Verbindungen entstehen könnten:

AB; A_2B_3; AB_2; A_2B_5 und AB_3 etc.

Man hat nun diese Eigenschaft der Körper, nach welcher sich zwei Stoffe in mehreren festen Verhältnissen vereinigen können, ganz besonders hervorgehoben, indem man dieses Verbindungsverhältniss von der Vereinigung eines zusammengesetzten Körpers mit irgend einem dritten Körper als ganz verschieden betrachtet und hat darauf ein Gesetz, das Gesetz der multipeln Proportionen, fundirt. So hält man z. B. die Verbindung, welche durch die Vereinigung von AB und B entsteht, von der Verbindung, welche aus der Vereinigung von AB und C hervorgeht, nach obigem Gesetz ihrem chemischen Charakter nach ganz verschieden. Wir werden aber zeigen, dass diess in den meisten Fällen ungerechtfertigt ist, und dass jenes Gesetz weiter nichts ausdrückt, als dass sich ein zusammengesetzter Körper, eben so gut wie mit irgend einem andern Element, auch mit einem Element, welches er schon enthält, vereinigen kann. Aus diesem Grunde wird auch hier obigem Gesetz durchaus keine weitere Bedeutung beigelegt.

Gesetz der multipeln Proportionen.

Einem ganz besonderen aber wichtigen Fall von chemischer Vereinigung nach bestimmten aber doch verschiedenen Verhältnissen begegnen wir noch in Folgendem: Zusammengesetzte Körper nämlich, die einen gemeinschaftlichen Bestandtheil enthalten, z. B. die Körper $A + B$ und $A + C$ können sich häufig nach allen Verhältnissen mit einander vereinigen, wodurch Verbindungen entstehen, deren Zusammensetzung durch die Formel $p.(A + B) + q.(A + C)$ gegeben werden kann, in welcher p und q jede beliebige positive Zahl bedeuten könnte; und es möchte daher scheinen, als ob dieser Fall mit dem Gesetz der Vereinigung nach festen Verhältnissen in directem Widerspruch stehe; aber dass auch hier ein ganz bestimmtes Verhältniss obwaltet, ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Er ist: $p.(A + B) + q.(A + C) = p.A + p.B + q.A + q.C = (p + q).A + p.B + q.C$. Da aber der letztere Ausdruck nur das Gewichtsverhältniss ausdrücken soll, nach welchem die Körper mit einander vereinigt sind, so kann er durch $p + q$ dividirt werden, wodurch er in $A + \frac{p}{p+q}.B + \frac{q}{p+q}.C$ übergeht. Es ist aber $\frac{p}{p+q} + \frac{q}{p+q} = 1$; setzen wir daher $\frac{p}{p+q} = n$, so wird $\frac{q}{p+q} = 1 - n$ und da, wie vorausgesetzt wurde, p und q positive Zahlen sind, so folgt, dass $n < 1$ sein muss. Werden nun in den Ausdruck $A + \frac{p}{p+q}.B + \frac{q}{p+q}.C$ für $\frac{p}{p+q}$ und $\frac{q}{p+q}$ die Werthe n und $1 - n$ gesetzt, so erhält man für die Zusammensetzung des Körpers den Ausdruck $A + (nB + (1 - n)C)$ und er hat Gültigkeit so lange $n < 1$ ist. Dieser Ausdruck sagt uns, dass sich die Körper B und C mit A zwar in sehr verschiedenen Verhältnissen vereinigen, aber dass die Summe ihrer Gewichtstheile in Bezug auf A stets 1 elektrisches Aequivalent betragen muss. Zum leichtern Verständniss folgendes Beispiel: Es seien A, B und C im Verhältniss von 60 : 35 : 20 elektrisch aequivalent. Wären nun im Momente der Reaction von dem Körper B nicht 35 Gwth.

sondern nur 7 Gwth., also $\frac{1}{5}$ Aequivalent, von dem Körper C dagegen eine beliebige (überschüssige) Menge vorhanden, so würden sich die 60 Gwth. des Körpers A mit dem $\frac{1}{5}$ Aequivalent des Körpers B und $\frac{4}{5}$ Aequivalent (= 16 Gwth.) des Körpers C vereinigen und die Zusammensetzung der Verbindung wäre demnach durch die Formel $A + (\frac{1}{5} B + \frac{4}{5} C)$ oder kürzer durch $A (B_{1/5}\ C_{4/5})$ gegeben. Trotzdem also, dass B und C an sich nicht nach aequivalenten Mengen mit A vereinigt sind, so ist dennoch, da ihre Summe genau ein Aequivalent beträgt, das Verhältniss in dieser Beziehung ein ganz bestimmtes.

Mischungsgewichte.

Es wurde oben hervorgehoben, dass 1 Gwth. Wasserstoff und 31,7 Gwth. Kupfer, sowie 8 Gwth. Sauerstoff und 35,5 Gwth. Chlor elektrisch aequivalent seien, und man nennt daher auch wohl diese elektrisch aequivalenten Gewichtsmengen einfach die Aequivalentgewichte der betreffenden Stoffe. Doch kann man streng genommen weder den Wasserstoff als dem Sauerstoff noch das Chlor als dem Kupfer aequivalent betrachten, da sich diese Körper ganz entgegengesetzt verhalten. Es ist daher vorzuziehen, diese Gewichtsmengen durch einen allgemeinern Namen, welcher den Gegensatz nicht ausschliesst, zu bezeichnen, wozu sich der Ausdruck Mischungsgewicht am besten eignen möchte.

Mischungsgewichte.

Die Mischungsgewichte geben demnach die Verhältnisse an, nach welchen die Körper ihrer Quantität nach bei chemischen Processen in Betracht kommen; die Zahlen selbst aber, welche diese Verhältnisse ausdrücken, werden erst dann zu bestimmten, wenn man das Mischungsgewicht irgend eines Körpers als Einheit annimmt und alle übrigen nach einer gewissen Weise auf dieses Mischungsgewicht bezieht.

Wird z. B. das Mischungsgewicht des Sauerstoffs = 100 angenommen, so ist das Mischungsgewicht des Wasserstoffs = 12,5, denn wir wissen, dass im Wasser dem Gewichte nach 8 mal so viel Sauerstoff als Wasserstoff enthalten ist. Zur weitern Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen:

Durch den directen Versuch wurde gefunden, dass das rothe Quecksilberoxyd auf 1 Gwth. Sauerstoff genau 12,5 Gwth. Quecksilber enthält; daher ist das Mischungsgewicht des Quecksilbers, nachdem das des Sauerstoffs = 100 gesetzt wurde, 12,5. 100 = 1250. — Im Zinnober sind mit 1 Gwth. Schwefel 6,25 Gwth. Quecksilber verbunden. Mit einem Mischungsgewicht Quecksilber (= 1250) sind daher 200 Gwth. Schwefel verbunden und folglich ist das Mischungsgewicht des Schwefels = 200. — Mit 1 Mischungsgewicht Wasserstoff (= 12,5) vereinigen sich 443,75 Gwth. Chlor und es ist daher das Mischungsgewicht des Chlors = 443,75.

Nun verbinden sich aber mit einem Mischungsgewicht Chlor (443,75) sowohl 396,6 Gewichtstheile als auch 793,2 (= 2. 396,6) Gwth. Kupfer, und es bleibt also nach dem bisher Gesagten noch zweifelhaft, welche dieser beiden Zahlen als Mischungsgewicht zu betrachten ist, d. h. es bedarf noch besonderer Gründe, welche für die Wahl der einen oder andern Zahl entschei-

dend sind. Weiter unten werden wir auf diese Fälle näher eingehen; hier kann im Allgemeinen nur so viel gesagt werden, dass man sich bei der Feststellung der Mischungsgewichte in solchen Fällen hauptsächlich nach den Analogien richtet, welche die betreffenden Stoffe mit andern Elementen, deren Mischungsgewicht schon festgesetzt ist, zeigen.

Atomistische Theorie.

Wir haben hier noch einer zweiten Hypothese, durch welche die Ursache der bestimmten chemischen Proportionen begründet werden soll, Erwähnung zu thun.

Nach dieser Hypothese wird angenommen, dass die Materie nicht bis ins Unbegrenzte theilbar ist, sondern dass sie aus getrennten Theilen bestehe, die für sich nicht weiter theilbar sind.* Diese Theile hätten für unsere Auffassung nur eine höchst geringe Ausdehnung. Sie werden zwar nicht als unendlich klein, aber doch um Vieles kleiner als die kleinsten Theile eines Körpers, welche auf irgend welche Weise wahrnehmbar sind, angenommen. Man nennt sie daher kleinste Theilchen oder Atome.

Diesen Atomen werden nach den Erscheinungen, welche bei der Wechselwirkung der Materien auftreten, bestimmte Eigenschaften beigelegt, und indem man bei der Betrachtung der chemischen Processe nicht mehr von den Materien selbst, sondern nur von der Wechselwirkung ihrer Atome ausgeht, glaubt man aus den ihnen beigelegten Eigenschaften die Erscheinungen, welche die Wechselwirkung begleiten, erklären zu können.

Die Theorie, durch welche die chemischen Processe in dieser Weise erklärt werden, heisst, weil sie auf der Annahme der Atome fusst, die atomistische Theorie. Atomistische Theorie.

Zum Wesen der Atome gehört die vollständigste Unveränderlichkeit. Da sich nun die Materie durch Wärmerwerden ausdehnt, durch Abkühlen zusammenzieht, so folgt, dass sich die Atome nicht unmittelbar berühren können. Man nimmt daher an, dass sie sich in bestimmter Entfernung von einander befinden und zwar schliesst man aus gewissen Eigenschaften der Materie, dass diese Entfernung die Länge des Durchmessers der Atome um Vieles übersteigt. So lange ein Körper sein Volum nicht ändert, nimmt man an, dass die Atome durch gewisse ihnen innewohnende Kräfte in ihrer bestimmten Stellung zu einander gehalten werden. Man nennt diese Kräfte Anziehungskraft (Attractionskraft) und Abstossungskraft (Repulsionskraft). Vermöge der Anziehungskraft würden sich die Atome immer mehr nähern, vermöge der Abstossungskraft von einander einfernen, und ein Körper ändert demnach nur dann sein Volum nicht, wenn sich beide Kräfte

* Die Annahme der begrenzten Theilbarkeit entbehrt jedoch allen Grundes. Ein Theil einer Materie, auch wenn er noch so klein ist, bleibt immer dieselbe Materie, und ein untheilbares Stückchen Materie ist völlig undenkbar.

das Gleichgewicht halten. Durch Zuführung von Wärme würde die Repulsionskraft überwiegend, durch Entziehung von Wärme dagegen die Attractionskraft, so dass auf diese Weise die Ausdehnung oder Zusammenziehung der Materie zu Stande käme. Nach diesen Voraussetzungen ist aber durchaus nicht einzusehen, warum wenn z. B. durch Wärme das Gleichgewicht im Sinne der Ausdehnung gestört ist, die Atome sich nicht ins Unendliche fort von einander entfernen sollten. Man war daher zu der widernatürlichen Annahme gezwungen, dass die Attractionskraft mit der Entfernung der Atome wachse.

Das Mangelhafte dieser Erklärung ergiebt sich von selbst; denn abgesehen davon, dass es schwer ist zu begreifen, wie sich zwei Atome zu gleicher Zeit anziehen und abstossen sollten, ist auch die Annahme einer Einwirkung zweier Körper auf einander, welche mit der Entfernung wachse, durchaus nicht statthaft; denn man findet ausserdem, dass unter allen Umständen die zwischen zwei Körpern auftretende Kraft mit der Entfernung derselben abnimmt.

Ausserdem möge hier noch bemerkt werden, dass mit dem Worte »Kraft« in der Wissenschaft und besonders in der Chemie sehr viel Missbrauch getrieben wird und sicherlich sollte in neun und neunzig Fällen unter hundert dafür »Eigenschaft« gesetzt werden. Man kann bloss von Eigenschaften der Körper sprechen, nicht aber von Kräften, welche denselben innewohnen. Erst wenn die Körper in Wechselwirkung treten, werden durch ihre Eigenschaften bestimmte Veränderungen veranlasst und nur wenn die Grösse derselben in Betracht kommt, kann von Kraft die Rede sein. Einem Körper für sich kommt keine Kraft zu. Zur Hervorbringung einer Kraft sind wenigstens zwei Körper nothwendig. Demnach dürfte man im obigen Fall auch nur sagen: die Atome haben die Eigenschaft sich gegenseitig anzuziehen oder abzustossen, und erst, wenn Atome in dieser Beziehung mit einander verglichen werden, kann man sagen, dass sie sich mit einer grössern oder geringern Kraft anziehen oder abstossen. Statt Attractionskraft oder Repulsionskraft setzt man daher besser bloss Attraction oder Repulsion; denn diese Worte sollen Eigenschaften, keine Kräfte ausdrücken.

Eine zweite Erklärung für die Ausdehnung und Zusammenziehung der Materie glaubte man noch dadurch geben zu können, dass man annahm, die Atome seien von Wärmehüllen umgeben, welche durch Zuführung von Wärme vergrössert, durch Entziehen von Wärme dagegen verkleinert würden und so die Atome nöthigten, sich von einander zu entfernen oder sich zu nähern. Allein abgesehen davon, dass so lange wir über das Wesen der Wärme im Unklaren sind, auch eine Wärmehülle ausserhalb des Bereiches des Vorstellbaren liegt — denn was soll man sich unter einer Wärmehülle denken? — steht jene Erklärungsweise auch mit der Thatsache, dass das Wasser zwischen gewissen Temperaturgrenzen durch Erwärmen sein Volumen verkleinert, im directen Widerspruch.

Ausserdem erging man sich noch in Speculationen über die Form der Atome. Manche nahmen an, dass ihnen dieselbe Krystallform zukomme, welche die Materie im Grossen zeigt. Nun giebt es aber viele Körper, welche in verschiedenen Formen krystallisiren und so müssten auch die Atome ihre

Form wechseln können, was aber mit ihrer Unveränderlichkeit unverträglich ist. Wollte man aber auch davon absehen, so wäre man doch zu der Annahme genöthigt, dass die Atome krystallisirter Körper bei deren Uebergang in den flüssigen oder gasförmigen Zustane ihre Krystallform beibehielten, oder dass überhaupt die Atome flüssiger oder gasförmiger Körper verschiedene Gestalt hätten, eine Annahme, deren Gezwungenheit gar nicht zu verkennen ist. Man hat desshalb auch fast allgemein diese Ansicht aufgegeben und hält für wahrscheinlicher, dass den Atomen die Kugelform zukomme.

Die bisher erwähnten Eigenschaften der Atome gehören mehr in's Gebiet der Physik, als in das der Chemie. Von besonderer Wichtigkeit für die Chemie sind folgende zwei Annahmen:

1) dass die Atome an zwei entgegengesetzten Stellen — Polen — entgegengesetzt elektrisch seien und zwar in der Regel die eine der Elektricitäten vorherrsche;

2) dass die Atome eines und desselben Körpers gleiches Gewicht und gleiche Grösse besässen, die Atome verschiedener Materien aber verschiedenes Gewicht und verschiedene Grösse haben können.

Nach der ersten Annahme stellt man sich vor, dass je nachdem in den Atomen die Elektricität des einen oder des andern Pols vorherrsche, sich die Materie als elektropositiv oder elektronegativ verhalte. Kommen nun solche entgegengesetzt elektrische Materien in Berührung, so ziehen sich die Atome an, gleichen unter Licht- und Wärmeentwicklung ihre Elektricitäten aus und die chemische Verbindung sei vollbracht. Die Elektrolyse erklärt man sich durch die Annahme, dass den Atomen durch den elektrischen Strom wieder die Elektricität zugeführt werde, welche sie bei der Vereinigung abgaben, so dass sie wieder im isolirten Zustand auftreten könnten.

Allein die Annahme, dass die Atome an zwei Stellen verschieden elektrisch seien, ist unstatthaft; denn die Atome werden als vollkommen homogen angenommen, und in homogenen Körpern kann sich keine elektrische Spannung erhalten. Man hat desshalb wohl auch angenommen, dass in jedem Atome nur eine Elektricität vorhanden sei; allein auch diese Annahme erklärt nicht, wie sich ein und dasselbe Atom gegen gewisse Atome elektropositiv, gegen andere elektronegativ verhalten kann. Auch müssten sich die Atome eines und desselben Körpers, wenn man nicht wieder besondere Eigenschaften an ihnen annehmen will, wegen ihres gleichen elektrischen Zustandes von einander abstossen; und ebenso ist nicht einzusehen, wesshalb Atome, die ihre Elektricitäten ausgeglichen haben, so fest mit einander vereinigt bleiben.

Trotz dieser offenbaren Mängel liegt doch gerade in diesem Theil das wesentlich Gute der atomistischen Theorie, weil dadurch der wichtigen Function, welche der Elektricität bei den chemischen Processen zukommt, wenigstens einigermassen Rechnung getragen wird.

Mittels der zweiten Annahme glaubt man die chemischen Proportionen erklären zu können, und zwar auf folgende Weise:

Es sei z. B. durch den Versuch gefunden, dass sich der Körper A mit dem Körper B stets in dem Gewichtsverhältniss von 1 : 8 vereinigt. Nimmt man nun an, dass bei der Vereinigung sich je 1 Atom des einen Körpers an je

1 Atom des andern Körpers anlagere, so müssten sich auch die Gewichte dieser Atome wie 1 : 8 verhalten. Dieses Gewichtsverhältniss wirklich angenommen folgert man nun umgekehrt: Da 1 Atom des Körpers B 8mal so schwer ist als 1 Atom des Körpers A, und da sich bei der Vereinigung der Körper je 1 Atom des einen an je 1 Atom des andern anlagert, so kann die Vereinigung nur in dem Gewichtsverhältniss von 1 : 8 stattfinden.

Auf diese Weise würden durch die atomistische Theorie die chemischen Proportionen wohl hinreichend erklärt, wenn sich zwei oder mehrere Körper stets nur nach einem Verhältniss mit einander vereinigten; allein es sind verhältnissmässig nur sehr wenig Körper bekannt, welche sich mit einem bestimmten andern Körper nur nach einem Verhältniss verbinden. Ein solches Körperpaar ist z. B. das Chlor und der Wasserstoff. Es verbinden sich unter allen Umständen 1 Gwth. Wasserstoff mit 35,5 Gwth. Chlor. Man nimmt daher an, 1 Atom Chlor sei 35,5 mal so schwer als 1 Atom Wasserstoff, und dass sich bei der Vereinigung an je 1 Atom Chlor 1 Atom Wasserstoff anlagere, wodurch dann umgekehrt wieder erklärt wäre, dass sich Chlor und Wasserstoff nur im Verhältniss von 1 : 35,5 vereinigen können.

Schwieriger erklären sich schon folgende Fälle durch die atomistische Theorie. Man weiss aus Erfahrung, dass im Wasser auf 1 Gwth. Wasserstoff 8 Gwth. Sauerstoff enthalten sind und da man Gründe zur Annahme zu haben glaubt, dass im Wasser an je 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Sauerstoff angelagert sei, so muss man annehmen, das 1 Atom Sauerstoff 8 mal so schwer ist als 1 Atom Wasserstoff, woraus dann folgt, dass sich Sauerstoff und Wasserstoff nur im Verhältniss von 8 : 1 zu Wasser vereinigen können. — Nun ist aber ausser dem Wasser noch eine zweite Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, das Wasserstoffsuperoxyd, bekannt, welches auf 1 Gwth. Wasserstoff 16 Gwth. Sauerstoff enthält. Da nun 1 Atom Sauerstoff als 8 mal so schwer wie 1 Atom Sauerstoff betrachtet wird, so muss man annehmen, dass im Wasserstoffsuperoxyd an je 1 Atom Wasserstoff 2 Atome Sauerstoff angelagert seien.

Aehnlich wie der Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff, so vereinigt er sich auch mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Die eine der Verbindungen, die schweflige Säure, enthält auf 1 Gwth. Schwefel genau 1 Gwth. Sauerstoff. Die andere Verbindung, die Schwefelsäure, enthält auf 1 Gwth. Schwefel $1\frac{1}{2}$ Gwth. Sauerstoff. Aus Gründen, die später angegeben werden, hat man angenommen, dass 1 Atom Schwefel 2mal so schwer sei als 1 Atom Sauerstoff. Da nun in der schwefligen Säure genau so viel Schwefel als Sauerstoff enthalten ist, so müssen in ihr an je 1 Atom Schwefel 2 Atome Sauerstoff und aus ähnlichen Gründen in der Schwefelsäure an je 1 Atom Schwefel 3 Atome Sauerstoff angelagert sein.

Welches sind nun aber die Gründe, dass sich in dem einen Falle an je 1 Atom Wasserstoff nur 1 Atom Sauerstoff, in dem andern Falle aber an je 1 Atom Wasserstoff 2 Atome Sauerstoff, so wie, dass sich einmal an je 1 Atom Schwefel 2 Atome Sauerstoff, das andere Mal aber 3 Atome Sauerstoff anlagern können? Diese Frage gewinnt noch an Bedeutung, wenn z. B. die Atomgruppen, welche Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff bilden sollen, in's Auge gefasst werden.

Man bezeichnet das Atom des Sauerstoffs durch O, das Atom des Wasserstoffs durch H und das Atom des Kohlenstoffs durch C. Von den Tausenden der Atomgruppen, welche diese Atome nach der atomistischen Theorie zu bilden im Stande sind, mögen folgende als Beispiele dienen:

$C_2\ H_2\ O_4$*	$C_8\ H_6\ O_{10}$	$C_{24}\ H_{24}\ O_4$
$C_4\ H_4\ O_4$	$C_{14}\ H_{14}\ O_4$	$C_{44}\ H_{36}\ O_4$
$C_6\ H_5\ O_4$	$C_{14}\ H_6\ O_4$	$C_{48}\ H_{12}\ O_1$
$C_2\ H_4\ O_2$	$C_{14}\ H_6\ O_2$	$C_{54}\ H_{54}\ O_4$
$C_{10}\ H_{12}\ O_1$	$C_{20}\ H_{12}\ O_4$	$C_{50}\ H_{12}\ O_1$

Noch complicirter sind die Atomgruppen, aus welchen die grösste Anzahl der wichtigsten Mineralien, der Silicate, bestehen sollen, und die Annahme, wonach es in dem Wesen der Atome begründet ist, dass sie sich eben in diesen bestimmten Verhältnissen aneinander lagern können, ist daher gewiss so gut wie keine Erklärung. — Aber völlig unerklärt durch die atomistische Theorie bleibt der Seite 21 besprochene Fall, welcher zeigt, dass sich zwei Körper, die mit einem dritten verbunden sind, in allen Verhältnissen vertreten können. Es wurde dort für solche Körper die allgemeine Formel $A + (nB + (1-n)C)$ aufgestellt und nur vorausgesetzt, dass n ein ächter Bruch sei. Wird für n in die Formel $\frac{s}{r}$ gesetzt, worin also $r > s$ anzunehmen ist, und dann, um die Brüche zu beseitigen, die ganze Formel mit r multiplicirt, so erhält man $rA + (sB + (r-s)C)$ d. h. an r Atome des Körpers A können sich die Atome der Körper B und C in jedem beliebigen Verhältniss anlagern, wenn nur die Summe der Atome der beiden Körper nicht grösser als r ist, und da nach Obigem r und s jede beliebige ganze positive Zahl sein können, wenn nur r grösser als s ist, so fällt nicht allein jede Erklärung weg, welche die atomistische Theorie in Betreff des bestimmten Verbindungsverhältnisses giebt, sondern sie befindet sich damit sogar im directen Widerspruch.

Es möge hier noch bemerkt werden, dass man sich in zusammengesetzten Körpern die Atome nicht in der einfachsten Anordnung an einander gelagert denkt, sondern man nimmt häufig an, dass ein zusammengesetztes Atom selbst wieder aus Atomgruppen bestehe, welche eben so untheilbar seien, wie die einfachen Atome. Da man sich hierbei aber nur von theoretischen Speculationen leiten lässt, so kommt es, dass oft ein und derselbe Körper, je nachdem man von dieser oder jener Ansicht ausgeht, verschiedene Formeln erhält. Man hat z. B. für ein Silicat, in welchem man auf 13 Atome Silicium 81 Atome Sauerstoff, 21 Atome Magnium, 4 Atome Aluminium und 30 Atome Wasserstoff annimmt, folgende 4 Formeln für wahrscheinlich gehalten:

1) $(11\,SiO_3 + 21\,MgO) + 2\,(SiO_3 + Al_2\,O_3) + 15\,HO$
2) $7\,(SiO_3 + 3\,MgO) + 2\,(2\,SiO_3 + Al_2\,O_3) + 15\,HO$
3) $7\,(SiO_3 + 3\,MgO + 2\,HO) + 2\,(2\,SiO_3 + Al_2\,O_3) + HO$
4) $3\,[(SiO_3 + 3\,MgO) + 2\,(SiO_3 + 2\,Al_2\,O_3) + 3\,HO] + 4\,[(2\,SiO_3 + 3\,MgO) + 3\,HO]$,

welche Anzahl sich leicht um ein Dutzend vermehren lässt, woraus aber zugleich hervorgeht, dass keiner dieser Formeln der geringste Werth beizulegen ist;

* Die Indices bezeichnen die Anzahl der Atome.

und dennoch lehrt man, dass solche Atomgruppen eben so untheilbar seien, wie einfache Atome.

Ungeachtet dieser Schwächen war die atomistische Theorie für die Entwicklung der Chemie dennoch von grossem Nutzen und von der grössten Wichtigkeit. Der Grund hiervon wird aus dem nächsten Abschnitt erhellen.

Atomgewichte und chemische Formeln.

Es wurden verschiedene Versuche gemacht, die chemische Zusammensetzung der Körper durch besondere Zeichen auszudrücken, eine besondere Zeichensprache einzuführen; aber keiner der Versuche glückte und fand allgemeine Anerkennung, bis endlich *Berzelius* auf den glücklichen Gedanken kam, ein Atom eines Elements, mit dem Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens, dem er, wenn es nöthig war, noch einen zweiten Buchstaben beifügte, zu bezeichnen und diesem Zeichen zugleich ein bestimmtes Gewicht beizulegen.

Mit dieser einfachen Methode, durch welche also Qualität und Quantität zugleich ausgedrückt ist — und eben in dieser Einfachheit liegt die Grossartigkeit und Fruchtbarkeit derselben — wurde durch *Berzelius'* Genie das Erstaunenswertheste geleistet. Der Einfluss dieser Bezeichnungsweise auf die Chemie ist unberechenbar, da ihre heutige Entwicklung grossentheils durch dieselbe bedingt ist.

Im Folgenden soll eine Idee zu geben versucht werden, wie im Allgemeinen bei der Aufstellung der Zeichen und ihrer Werthe verfahren wurde.

Das absolute Gewicht der Atome ist selbstverständlich nicht bekannt. Es kann sich daher nur um das Verhältniss der Gewichte, in welchem die Atome verschiedener Körper zu einander stehen, handeln. Die Zahlen aber, welche diese Verhältnisse ausdrücken, werden, wie diess bei der Besprechung der Mischungsgewichte gezeigt wurde, ganz bestimmt, wenn das Atomgewicht irgend eines Körpers als Einheit angenommen wird, und die Gewichte der übrigen Atome darauf bezogen werden. Da der Sauerstoff eines der wichtigsten Elemente ist und sich mit allen übrigen Elementen vereinigt, so wählte *Berzelius* das Atomgewicht desselben als Einheit, bezeichnete es nach seinem lateinischen Namen »Oxygen« durch O, legte ihm aber nicht die Zahl 1, sondern 100 als Atomgewicht bei.

Da nun aus verschiedenen Gründen angenommen wurde, dass im Wasser an je 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Sauerstoff gelagert sei und durch den Versuch bekannt ist, dass das Wasser genau 8 mal so viel Sauerstoff als Wasserstoff enthält, so muss 1 Atom Sauerstoff 8mal so schwer sein als 1 Atom Wasserstoff und das Atomgewicht des Wasserstoffs ergiebt sich daher als 12,5, welches durch H (von Hydrogenium) bezeichnet wird. Das aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehende Wasseratom erhält als Formel HO* und sein Atomgewicht ist $12{,}5 + 100 = 112{,}5$.

* Der elektropositive Bestandtheil wird stets zur rechten, der elektronegative zur linken Seite geschrieben.

Da im Wasserstoffsuperoxyd mit dem Wasserstoff noch einmal so viel Sauerstoff als im Wasser verbunden ist, so müssen in ersterem an je 1 Atom Wasserstoff 2 Atome Sauerstoff gelagert sein, das Atom desselben ist daher $HO_2 = 212,5$.

Aus gewissen Analogien, welche das rothe Quecksilberoxyd in chemischer Beziehung mit dem Wasser gemein hat, kann man folgern, dass ihm dieselbe atomistische Zusammensetzung, wie dem Wasser zukomme, dass in ihm also an 1 Atom Quecksilber 1 Atom Sauerstoff angelagert sei, und da nach dem directen Versuch im Quecksilberoxyd auf 1 Gwth. Sauerstoff 12,5 Gwth. Quecksilber enthalten sind, so ist das Gewicht eines Quecksilberatoms =1250, welches durch Hg (von Hydrargyrum) bezeichnet wird, und die Formel des Quecksilberoxyds ist daher HgO = 1350.

Im Chlorwasserstoff nimmt man auf 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor an und da in ihm 35,5mal so viel Chlor als Wasserstoff enthalten ist, so muss 1 Atom Chlor 35,5mal so schwer sein, als 1 Atom Wasserstoff. Da aber das Atomgewicht des Wasserstoffs als 12,5 festgesetzt wurde, so ist das des Chlors 12,5.35,5=443,75. Das Atom des Chlors wird durch Cl bezeichnet, und die Formel des Chlorwasserstoffs ist daher HCl=456,25.

Aber nur in den seltensten Fällen kann die Atomsgewichtszahl durch so einfache Schlussfolgerungen festgestellt werden. Es soll nun an einem Beispiel gezeigt werden, wie im Allgemeinen verfahren wird, wenn die Verhältnisse complicirter sind. — Es ist bekannt, dass sich 1 Gwth. Schwefel mit 1 Gwth. Sauerstoff zu schwefliger Säure vereinigt. Würde man nun annehmen, dass in der schwefligen Säure 1 Atom Sauerstoff an 1 Atom Schwefel gelagert sei, so müsste das Atomgewicht des Schwefels ebenfalls = 100 gesetzt werden. — In der Schwefelsäure ist jedoch auf 1 Gwth. Schwefel $1\frac{1}{2}$ Gwth. Sauerstoff enthalten. Würde man nun annehmen, dass in der Schwefelsäure ebenfalls 1 Atom Schwefel an 1 Atom Sauerstoff gelagert ist, so könnte das Atomgewicht des Schwefels nur $\frac{2}{3}$ von dem des Sauerstoffs betragen und wäre also =66,666 zu setzen. — Ausserdem giebt es eine Verbindung von Schwefel und Wasserstoff, den Schwefelwasserstoff, die auf 1 Gwth. Wasserstoff 16 Gwth. Schwefel enthält. Würde nun angenommen, dass in ihr an je 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Schwefel gelagert ist, so folgte, dass das Schwefelatom 16mal so schwer sein müsste als das Wasserstoffatom, und das Atomgewicht des Schwefels wäre demnach 12,5 . 16 = 200. — Für das Atomgewicht des Schwefels könnte daher bei der Annahme, dass in jeder der besprochenen Verbindungen die Atome zu zweien aneinander gelagert sind, jenachdem es aus der schwefligen Säure, aus der Schwefelsäure oder aus dem Schwefelwasserstoff abgeleitet wird, mit gleichem Rechte die Zahl 100, 66,666 oder 200 genommen werden.

Unter solchen Umständen liess sich *Berzelius* bei der Wahl des Atomgewichts hauptsächlich durch die Analogie bestimmen, welche die Stoffe unter einander zeigen, und gerade in der Erkennung derselben offenbarte sich vor Allem sein ausserordentlicher Scharfblick und es wird sich ergeben, dass in der Berücksichtigung jener Analogien fast ausschliesslich die grosse Bedeutung der atomistischen Theorie beruht. — Da nun der Schwefel unverkennbare

Analogien mit dem Sauerstoff hat, und der Schwefelwasserstoff in seinem chemischen Verhalten dem Wasser sehr ähnlich ist, wurde angenommen, dass auch im Schwefelwasserstoff an je 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Schwefel = S (von Sulphur) gelagert sei. Seine Formel wurde daher HS und somit war das Atomgewicht des Schwefels als 200 festgestellt. Hieraus folgte nun die weitere Annahme, dass in der schwefligen Säure an je 1 Atom Schwefel 2 Atome Sauerstoff und in der Schwefelsäure an je 1 Atom Schwefel 3 Atome Sauerstoff angelagert seien und man gab daher diesen Verbindungen die Formeln $SO_2 = 400$ und $SO_3 = 500$; denn nur durch diese Formeln ist dem Gewichtsverhältniss, nach welchem in diesen beiden Verbindungen Schwefel und Sauerstoff enthalten sind, Genüge geleistet.

In ähnlicher Weise wie die Atomgewichte des Wasserstoffs, des Schwefels, des Chlors und des Quecksilbers sind die Atomgewichte aller übrigen Elemente festgestellt, d. h. auf Sauerstoff = 100 bezogen worden.

Atomgruppen * wie die des Wassers HO, des Chlorwasserstoffs HCl, der Schwefelsäure SO_3, nennt man zusammengesetzte Atome der ersten Ordnung. Durch Vereinigung solcher Atome entstehen zusammengesetzte Atome der zweiten Ordnung. Durch die Vereinigung von Wasser und Schwefelsäure entsteht eine Verbindung, gewöhnlich Schwefelsäurehydrat genannt, welche auf 112,5 Gwth. Wasser genau 500 Gwth. Schwefelsäure enthält. Man nimmt daher an, dass das Atom dieser Verbindung durch Aneinanderlagerung von einem Wasseratom und einem Schwefelsäureatom entstanden sei, und bezeichnet das daraus hervorgegangene Atom zweiter Ordnung durch $HO + SO_3$ oder $HO, SO_3 = 112,5 + 500 = 612,5$. Durch Aneinanderlagerung von 2 Atomen zweiter Ordnung entstehen Atome dritter Ordnung z. B. $HO, SO_3 + NaO, SO_3$ u. s. w.

Diese chemischen Formeln haben, ausserdem dass sie die quantitative Zusammensetzung in sehr einfacher Weise erkennen lassen, noch den grossen Vortheil, dass sich durch sie die chemischen Reactionen bis zu einem gewissen Grad veranschaulichen lassen. Es wird diess an einem Beispiel klar werden: Der Kupfervitriol ist in chemischer Beziehung ein dem Schwefelsäurehydrat ganz ähnlicher Körper, man hat nur anzunehmen, dass er an der Stelle von 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Kupfer enthält und seine Formel wird daher CuO, SO_3. Wenn auf den Kupfervitriol Eisen einwirkt, so scheidet sich aus ihm das Kupfer ab, indem Eisen dafür in Lösung geht, und man nimmt an, dass unter Bildung von Eisenvitriol je 1 Atom Eisen 1 Atom Kupfer abscheidet. Das Eisenatom (Ferrum) wird durch Fe bezeichnet; die Reaction lässt sich nun durch folgendes Schema: CuO, SO_3 u. Fe giebt FeO, SO_3 u. Cu ausdrücken. **

Ebenso gut wie auf den Sauerstoff als Einheit lassen sich natürlich die Atomgewichte der übrigen Elemente auf das Atomgewicht irgend eines andern Elements beziehen. Man ist sogar in der neuern Zeit fast gänzlich davon ab-

* Man gebraucht für ein zusammengesetztes Atom wohl auch den Namen Molekül.

** Man giebt diesem Schema auch die Form einer Gleichung: $CuO, SO_3 + Fe = FeO, SO_3 + Cu$. Es versteht sich von selbst, dass das Plus- und Gleichheitszeichen sich nur auf die Gewichtsverhältnisse beziehen kann.

gekommen, das Atomgewicht des Sauerstoffs als Einheit zu nehmen, sondern nimmt dafür aus verschiedenen Gründen das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit an und setzt es = H = 1. Da nun, wie oben erwähnt, 1 Atom Sauerstoff 8mal, das Atom Schwefel 16mal, das Atom des Chlors 35,5mal so schwer ist, als das Atom des Wasserstoffs, so werden die Atomgewichte des Sauerstoffs =O=8, des Schwefels = S = 16, des Chlors = Cl = 35,5 etc. Man braucht überhaupt nur das auf Sauerstoff = 100 bezogene Atomgewicht eines Körpers durch 12,5 zu dividiren, um das auf Wasserstoff = 1 bezogene Atomgewicht zu erhalten.

Aus dem Bisherigen erhellt zur Genüge der hohe Werth der atomistischen Formeln: aber man muss sich hüten zu glauben, dass durch die atomistische Theorie irgend etwas erklärt sei; denn es ist offenbar, dass aus den Eigenschaften der Atome, welche erst aus den Eigenschaften der Materie gefolgert wurden, nicht umgekehrt die Eigenschaften der Materie erklärt werden können. Auch die Atomgewichte können als solche durchaus keinen Werth haben, da sie, wie wir sahen mehr oder weniger durch die ganz willkürliche Annahme, dass im Wasser an je 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Sauerstoff gelagert sei, bedingt werden. Mit demselben Rechte könnte angenommen werden, dass im Wasser an 2 Atome Wasserstoff 3 Atome Sauerstoff gelagert seien, wodurch alle übrigen Atomzahlen abzuändern wären. Die Atomgewichte haben daher nur dessbalb Bedeutung, weil sie das Gewichtsverhältniss angeben, nach welchen sich die Körper mit einander verbinden, so wie die atomistischen Formeln nur desshalb Werth haben, weil bei ihrer Aufstellung vor Allem die Analogien berücksichtigt wurden, welche die durch Formeln bezeichneten Körper untereinnder erkennen lassen, und daher aus der Formel zugleich ein Theil der Eigenschaften der dadurch bezeichneten Körper zu erkennen ist. Man kann in der That bei vollständiger Vernachlässigung der atomistischen Theorie, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, ganz zu denselben Formeln gelangen. Man würde ungefähr auf folgende Weise zu verfahren haben: Es sind zwei Verbindungen zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bekannt, von welchen die eine, das Wasser, auf 1 Gwth. Wasserstoff 8 Gwth. Sauerstoff, die andere, das Wasserstoffsuperoxyd, auf 1 Gwth. Wasserstoff 16 Gwth. Sauerstoff enthält. Bezeichnet man nun den 1 Gwth. Wasserstoff durch H, die 8 Gwth. Sauerstoff durch O, so ist die Formel des Wassers = HO = 9. Wird nun einmal angenommen, dass O dem Gewichte nach 8mal so viel Sauerstoff als H Wasserstoff bezeichnet, so ist die Zusammensetzungen des Wasserstoffsuperoxyds durch die Formel HO_2 = 17 gegeben. — Da nun der Schwefelwasserstoff dem Wasser in chemischer Beziehung sehr ähnlich ist, so geben wir ihm die Formel HS und weil in ihm 16mal so viel Schwefel als Wasserstoff enthalten ist, so erhält, wenn H = 1 ist, S den Werth 16 u. s. w.

Volum- oder Polarformeln.

Durch die genauesten Versuche wurde in Betreff der Verbindungsverhältnisse gasförmiger Körper von *Gay-Lussac* folgendes wichtige Gesetz festgestellt: Gasförmige Körper vereinigen sich nur nach sehr einfachen constanten Verhältnissen ihrer Volume. **Gay-Lussac's Gesetz.**

Es enthält z. B. 1 Volum Chlorwasserstoffgas genau ½ Vol. Chlorgas und ½ Vol. Wasserstoffgas. Es verbindet sich 1 Volum Sauerstoff mit 2 Vo-

lum Wasser, und das Wasser wird umgekehrt durch Elektrolyse in 1 Vol. Sauerstoff und 2 Vol. Wasserstoff zerlegt. Es vereinigt sich 1 Vol. Schwefelgas mit 3 Vol. Sauerstoff zu Schwefelsäuregas; und 1 Vol. Schwefelsäuregas mit genau 1 Vol. Wassergas zu Schwefelsäurehydrat.

Wir werden aus dem Folgenden ersehen, dass dieses Gesetz zur Aufstellung der chemischen Formeln viel geeigneter ist als die atomistische Theorie, zunächst aber noch in Kürze den Grund angeben, wesshalb es bis in die neueste Zeit in dieser Beziehung so ganz ausser Augen gelassen worden ist.

Nachdem dieses Gesetz festgestellt war, nahm man an, dass in einem gleichen Volumen verschiedener Gase entweder gleichviel Atome enthalten seien oder dass ihre Anzahl in einem sehr einfachen Verhältniss zu einander stehe. Nimmt man nun an, dass im Wasser 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden sei, so würde daraus folgen, dass in 1 Volum Sauerstoff noch einmal so viel Atome enthalten sind, als in einem gleichen Volum Wasserstoffgas. Wird aber umgekehrt angenommen, dass in 1 Vol. Sauerstoff genau so viele Atome enthalten sind als in 1 Vol. Wasserstoff, so würde folgen, dass im Wasser mit je 1 Atom Sauerstoff 2 Atome Wasserstoff verbunden wären. *Berzelius* neigte sich zur letztern Ansicht, und in Folge dessen müsste eigentlich das Wasseratom durch H_2O bezeichnet werden und es wäre daher, wenn $O = 100$, der Werth von $H = 6{,}25$. Nun zeigte sich aber, dass nur in sehr wenigen der damals bekannten Verbindungen ein einzelnes solches Atom vorkommt, sondern fast immer 2 oder ein Vielfaches von 2. *Berzelius* schloss daher, der Wasserstoff sei doppelatomig, könne sich immer nur zu 2 Atomen vereinigen und bezeichnete ein solches Doppelatom durch $\bar{\mathrm{H}}$, in welchem Zeichen der Strich die Zahl 2 bedeutet. ($\bar{\mathrm{H}}$ ist daher $= 2\,H = 2 \cdot 6{,}25 = 12{,}5$). Die Formel des Wassers wird daher $\bar{\mathrm{H}}O = 112{,}5$.

Da sich nun 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlorgas vereinigt, so müsste auch das Chlor als doppelatomig betrachtet und durch $\bar{\mathrm{Cl}} = 443{,}75$ bezeichnet werden und aus ähnlichen Gründen nimmt man Brom $= \bar{\mathrm{Br}}$, Iod $= \bar{\mathrm{I}}$, Stickstoff $= \bar{\mathrm{N}}$ etc. als doppelatomig an. Es erhellt aber, dass diese Lehre von den Doppelatomen nur eine Folge der willkürlichen Annahme ist, dass 1 Atom Sauerstoff 8mal so schwer als 1 Atom Sauerstoff sei; denn, hätte man aus der Thatsache, dass 1 Volum Sauerstoff 16mal so schwer ist als 1 Volum Wasserstoff, geschlossen, dass auch das Atom des Sauerstoffs 16mal so schwer ist, so hätte sich die Formel des Wassers einfach als H_2O ergeben.

Die Formel $\bar{\mathrm{H}}O$ hat jedenfalls vor der Formel HO den grossen Vortheil, dass aus ihr das Volumverhältniss der Bestandtheile hervorgeht, wodurch alle Willkür ausgeschlossen ist, indem sie der einfache Ausdruck der Erfahrung ist. Aber dennoch glaubte man bis auf die neueste Zeit, durch einen unglücklichen Zufall (der jenem ähnlich ist, welcher die Veranlassung war, dass man es so lange für unmöglich hielt, achromatische Linsen zu verfertigen) veranlasst, bei der Aufstellung der Formeln von dem Volumverhältniss absehen zu müssen.

Aus dem directen Versuch ergab sich nämlich, dass 1 Vol. Schwefelgas 96mal so schwer ist, als ein gleiches Volum Wasserstoffgas. Da nun im Schwefelwasserstoff auf 1 Gwth. Wasserstoffgas 16 Gwth. Schwefel enthalten sind, so kann, wenn dieses Verhältniss in Volumen ausgedrückt werden soll, mit 1 Vol. Wasserstoffgas nur $\frac{1}{6}$ Vol. Schwefelgas oder, was dasselbe ist, mit 6 Volumen Wasserstoffgas nur 1 Volum Schwefelgas verbunden sein. Nun entspricht aber 1 Doppelatom Wasserstoff $= \bar{\mathrm{H}}$ zwei Volumen, die Formel des Schwefelwasserstoffs würde daher $\bar{\mathrm{H}}_3S$, aus welcher dann das Atomgewicht des Schwefels als 600

folgte.* Und wird diese Zahl als die Atomzahl angenommen, also das Dreifache des frühern, so würde die Formel der Schwefelsäure: SO_3 in SO_9 übergehen. Diese Formel ist aber aus verschiedenen Gründen nicht zulässig und dasselbe gilt von der Formel des Schwefelwasserstoffs H_3S, die von der Formel des Wassers HO, mit welcher sie wegen der Analogien zwischen Wasser und Schwefelwasserstoff übereinstimmen sollte, ganz verschieden ist. Diess war der Grund, wesshalb die meisten Chemiker, selbst *Berzelius*, es für unthunlich hielten, in den Formeln die Gasvolumverhältnisse der Bestandtheile mit Consequenz zu berücksichtigen.

Es ist nun aber eine bekannte Thatsache, dass coërcible Gase in der Nähe des Condensationspunktes, dem Mariotte'schen Gesetz nicht mehr gehorchen und besonders starke Abweichung zeigt in dieser Beziehung, wie sich durch die neuesten ausgezeichneten Versuche *Saint-Claire Deville's* herausgestellt hat, das Schwefelgas. Als nämlich *Deville* das specifische Gewicht des Gases bei einer vom Condensationspunkt möglichst entfernten Temperatur bestimmte, ergab sich, dass 1 Volum Schwefelgas 32mal so schwer ist als 1 Volum Wasserstoffgas, also nur den dritten Theil so schwer, wie es durch die früheren Versuche gefunden wurde. Aus diesem wichtigen Resultate ergiebt sich nun, dass im Schwefelwasserstoff auf 1 Volum Schwefelgas 2 Volume oder 1 Doppelatom Wasserstoffgas enthalten ist. Seine Formel wird daher HS, ganz wie es die Analogie des Schwefelwasserstoffs mit dem Wasser verlangt. Es war also die Abweichung, welche das Schwefelgas in Betreff der Volumformeln zeigte, nur eine scheinbare. Aber diess war um so schwerer zu erkennen, da das früher angenommene specifische Gewicht des Schwefelgases genau das Dreifache des jetzigen betrug und man mit Zugrundelegung desselben demnach ebenfalls auf ganz bestimmte Verhältnisse stiess, welche durchaus nicht als zufällige betrachtet werden konnten. Dazu kommt, dass zu jener Zeit überhaupt noch zu wenig Verbindungen in Gasform untersucht waren, als dass sich die Einfachheit und Gesetzmässigkeit in den Volumverhältnissen mit aller Schärfe hätte erkennen lassen. Dadurch aber, dass man davon zurück kam, sich bei der Aufstellung der chemischen Formeln vor Allem nach dem Volumverhältniss der Bestandtheile zu richten, verloren die Formeln zugleich ihre sicherste Grundlage und es war der Willkür freier Spielraum gegeben, indem durch rein theoretische Speculationen oft Formeln aufgestellt wurden, die weder den physikalischen noch chemischen Eigenschaften der Körper Genüge thun.

In diesem Lehrbuche gilt als Grundlage für die Formeln zusammengesetzter Körper das Gasvolumverhältniss der Bestandtheile mit Berücksichtigung der oben entwickelten thermoelektrischen Hypothese. Durch Berücksichtigung dieser Hypothese verlieren zwar die Formeln den Charakter der reinen Empirie; dagegen wird aber der Vortheil erreicht, dass schon aus der Formel ein Theil der Eigenschaften des durch sie bezeichneten Körpers ersichtlich wird und sich in vielen Fällen im Voraus erkennen lässt, welchen Verlauf eine chemische Reaction nehmen wird.

Bei der Aufstellung der Formeln solcher Körper, welche in Gasform nicht untersucht sind (oder nicht untersucht werden

* Im Schwefelwasserstoff ist 16mal so viel Schwefel als Wasserstoff enthalten; mit $3H = 3 . 12{,}5$ sind daher 600 Schwefel verbunden.

können) sind die Analogien, welche der betreffende Körper mit in dieser Beziehung wohl untersuchten zeigt, bestimmend. In manchen Fällen kann es zweifelhaft sein, mit welchem der mit ihm vergleichsfähigen Körper der neue Körper die meisten und ausgesprochensten Analogien zeigt, so dass unter solchen Umständen einem und demselben Körper mit dem gleichen Rechte verschiedene Formeln beigelegt werden können. Allein hieraus erwächst eher ein Vortheil als ein Nachtheil dieser Methode der Formelentwicklung; denn ein Körper, der mit zwei sehr verschiedenen andern Körpern Aehnlichkeit zeigt, steht nach seinen Eigenschaften in der Regel zwischen beiden, bildet gleichsam den Uebergang von dem einen zum andern, und wie es von hohem Werth ist, durch die Formel mit der grösstmöglichen Schärfe die Unterschiede ähnlicher Körper auszudrücken, ist es von dem gleichen Werth, aus der Formel zu erkennen, worin sich verschiedene Körper ähnlich sind.

Erhält daher ein Körper A zwei verschiedene Formeln, von welchen die eine vom Körper B, die andere vom Körper C abgeleitet ist, so zeigt diess einerseits, dass der Körper A nach gewissen Eigenschaften dem Körper B, nach gewissen andern dem Körper C ähnlich ist, anderseits wird aber dadurch auch dargethan, in welcher Weise die im Allgemeinen vielleicht höchst verschiedenen Körper B und C selbst mit einander in Zusammenhang stehen.

An diese Formeln werden keine weiteren Anforderungen gestellt, als dass sie die Zusammensetzung und das chemische Verhalten der Körper auf die einfachste Weise erkennen lassen, und daraus geht hervor, dass hier nicht von unabänderlichen Formeln die Rede sein kann, wie diess bei den atomistischen Formeln der Fall ist. Es muss im Gegentheil stets das Bestreben obwalten, die Formeln so abzuändern, dass sie obige Bedingungen bei der grösstmöglichen Einfachheit erfüllen und jede Vereinfachung muss daher als ein Fortschritt betrachtet werden. Damit ist jedoch durchaus nicht gesagt, dass die Einfachheit allein das leitende Princip sein soll. Von zwei Formeln, die nahezu das Gleiche ausdrücken, wird im Allgemeinen allerdings die einfachere vorzuziehen sein; aber es verdient stets die complicirtere den Vorzug, sobald durch sie die Eigenschaften eines Körpers oder ein Process besser veranschaulicht werden.

Bei der Feststellung der Mischungsgewichte der Elemente wird auch hier das Mischungsgewicht des Wasserstoffs als Einheit angenommen und durch H bezeichnet. In welcher einfachen Weise bei diesen Grundlagen die Mischungsgewichte der übrigen Elemente, so wie die Formeln der zusammengesetzten Körper sich ergeben, wird aus folgenden Beispielen klar werden:

Es verbindet sich 1 Volum Chlor-, Brom- und Iodgas mit 1 Vol. Wasserstoffgas zu Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Iodwasserstoff. 1 Volum Chlorgas ist 35,5-, 1 Vol. Bromgas ist 80- und 1 Vol. Iodgas ist 125mal so schwer als 1 Volum Wasserstoffgas. Es ist daher das Mischungsgewicht des Chlors, Cl = 35,5, des Broms, Br = 80, des Iods, I = 125; woraus sich folgende Zusammenstellung ergiebt:

Chlor — Cl = 35,5	Chlorwasserstoff — HCl = 36,5	
Brom — Br = 80	Bromwasserstoff — HBr = 81	
Iod — I = 125	Iodwasserstoff — HI = 125	
Fluor* — F = 19	Fluorwasserstoff — HF = 20	

Es verbinden sich mit 1 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Wasserstoffgas zu Wasser und ebenso verbinden sich mit 1 Vol. Schwefelgas 2 Volume Wasserstoffgas zu Schwefelwasserstoff. — 1 Vol. Sauerstoff ist 16mal und 1 Vol. Schwefelgas ist 32mal so schwer als 1 Vol. Wasserstoffgas. Es wird daher das Mischungsgewicht des Sauerstoffs, O = 16 und das des Schwefels, S = 32 gesetzt, und die Formel des Wassers wird H_2O und die des Schwefelwasserstoffs H_2S. — Selen, Se und Tellur, Te geben mit dem Wasserstoff Verbindungen, welche dem Schwefelwasserstoff in hohem Grade ähnlich sind. Es erhält daher der Selenwasserstoff die Formel H_2Se und der Tellurwasserstoff die Formel H_2Te. Der Versuch ergiebt, dass im Selenwasserstoff auf 2 Gwth. Wasserstoff 79 Gwth. Selen und im Tellurwasserstoff auf 2 Gwth. Wasserstoff 128 Gwth. Tellur enthalten sind; es wird daher das Mischungsgewicht des Selens, Se = 79, das des Tellurs, Te = 128, woraus sich folgende Zusammenstellung ergiebt:

Sauerstoff — O = 16	Wasser — H_2O = 18
Schwefel — S = 32	Schwefelwasserstoff — H_2S = 34
Selen — Se = 79	Selenwasserstoff — H_2Se = 81
Tellur — Te = 128	Tellurwasserstoff — H_2Te = 130.

Im Stickstoffwasserstoff (Ammoniak) ist auf 3 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Stickstoff enthalten. 1 Vol. Stickstoffgas ist 14mal so schwer als 1 Volum Wasserstoff, es wird daher das Mischungsgewicht des Stickstoffs (Nitrogenium), N = 14 gesetzt, und die Formel des Stickstoffwasserstoffs wird demzufolge H_3N. — Nun geben Phosphor, P, Arsen, As und Antimon (Stibium) Sb, mit Wasserstoff dem Stickstoffwasserstoff in jeder Beziehung ganz analoge Verbindungen. Es wird daher die Formel des Phosphorwasserstoffs: H_3P, des Arsenwasserstoffs: H_3As und des Antimonwasserstoffs: H_3Sb; und da, wie der directe Versuch zeigt, in diesen Verbindungen mit 3 Gwthn. Wasserstoff 31 Gwth. Phosphor, 75 Gwth. Arsen und 120 Gwth. Antimon verbunden sind, so wird das Mischungsgewicht des Phosphors, P = 31, des Arsens, As = 75 und des Antimons, Sb = 120, woraus sich folgende Zusammenstellung ergiebt:

Stickstoff — N = 14	Stickstoffwasserstoff — H_3N = 17
Phosphor — P = 31	Phosphorwasserstoff — H_3P = 34
Arsen — As = 75	Arsenwasserstoff — H_3As = 78
Antimon — Sb = 120	Antimonwasserstoff — H_3Sb = 123.

Elektronegative Monode.

Die bisher besprochenen Elemente sind im Allgemeinen als die elektronegativen zu betrachten. Die Gruppe Fluor, Chlor, Brom und Iod nen-

* Dieses Element ist noch nicht im isolirten Zustande bekannt, hat aber so viel Aehnlichkeit mit dem Chlor, dass sich aus seinen Verbindungen, besonders aus dem mit dem Chlorwasserstoff analogen Fluorwasserstoff, das specifische Gewicht des Fluorgases (auf Wasserstoff bezogen) als 19 mit vollkommener Sicherheit ableiten lässt.

nen wir, da sich je 1 Mischungsgewicht derselben mit 1 Mischungsgewicht Wasserstoff vereinigt, die Gruppe der Monode.

Elektronegative Diode.

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tullur bilden die Gruppe der Diode. Sie ist dadurch charakterisirt, dass sich je 1 Mischungsgewicht eines Diods mit 2 Mischungsgewichten Wasserstoff vereinigt.

Elektronegative Triode.

Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon werden die Gruppe der Triode genannt, da sich im Allgemeinen mit je 1 Mischungsgewicht eines Triods 3 Mischungsgewichte Wasserstoff vereinigen.

Der Name Monod und Diod soll daran erinnern, dass bei der Elektrolyse des Chlorwasserstoffs auf 1 Mgt. des monodigen Chlors 1 Mgt. Wasserstoff und bei der Elektrolyse des Wassers auf 1 Mgt. des diodigen Sauerstoffs 2 Mgte. Wasserstoff an der betreffenden Elektrode abgeschieden werden. — Das Verhalten des Stickstoffwasserstoffs (Ammoniak) gegen den elektrischen Strom ist nicht untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass er nur höchst schwierig zersetzbar ist, aber es ist mit Sicherheit anzunehmen, dass, im Falle er zersetzt wird, auf 1 Volum Stickstoffgas 3 Volume Wasserstoffgas auftreten, und in dieser Voraussetzung liegt der Grund, wesshalb der Stickstoff und die im analogen Elemente triodig genannt wurden.

In ähnlicher Weise wie die elektronegativen Elemente lassen sich auch die elektropositiven — die Metalle — in 3 Gruppen bringen.

Mit derselben Gewichtsmenge (mit 35,5 Gwth. oder 1 Mischungsgewicht) Chlor, mit welcher sich 1 Gwth. oder 1 Mischungsgewicht Wasserstoff zu Chlorwasserstoff verbindet, vereinigen sich 39 Gwth. Kalium, 23 Gwth. Natrium, 28 Gwth. Eisen, 32,5 Gwth. Zink, 31,7 Gwth. Kupfer, 108 Gwth. Silber zu Verbindungen, welche in chemischer Beziehung die vollkommensten Analoga des Chlorwasserstoffs, H Cl, sind. Aus diesem Grunde werden sie durch die generelle Formel Me Cl bezeichnet, in welcher Me 1 Mischungsgewicht irgend eines jener Metalle bedeutet. Es ist daher das Mischungsgewicht des Kaliums, K = 39; des Natriums, Na = 23; des Eisens (Ferrum), Fe = 28; des Zinks, Zn = 32,5; des Kupfers (Cuprum), Cu = 31,7; des Silbers (Argentum), Ag = 108.

Wasserstoff ein Metall. Hydrium.

In chemischer Beziehung verhält sich der Wasserstoff ganz genau wie ein Metall. Seine Stelle in der elektrochemischen Reihe möchte zwischen dem Zink und Kupfer sein, und als Metall aufgefasst werden wir ihn in der Folge Hydrium nennen. (Siehe weiter unten). Die grosse Verschiedenheit seiner physikalischen Eigenschaften von denen der festen oder flüssigen Metalle darf, wie diess gewöhnlich geschieht, durchaus nicht in Betracht kommen; denn es ist falsch, Körper verschiedener Aggregatsform direct mit einander zu vergleichen; auch unterscheidet sich das Wasserstoffgas von den starren Metallen nicht mehr, als sich Quecksilber- oder Zinkgas von den starren Metallen unterscheidet, und von den gasförmigen Metallen unterscheidet sich das Wasserstoffgas nur dadurch, dass man von jenen den Condensationspunkt kennt, während er vom Wasserstoffgas noch unbekannt ist. Weiter unten wird die Natur des Wasserstoffs als Metall ausführlich behandelt werden.

Wie im Wasser mit 1 Mgt. des diodigen Sauerstoffs 2 Mgte. des monodigen Wasserstoffs, so sind auch in den übrigen Verbindungen des Sauerstoffs mit den Metallen dieser Gruppe auf je 1 Mgt. Sauerstoff 2 Mgt. Metall enthalten, wesshalb

diese Verbindungen durch die generelle Formel Me_2O bezeichnet werden können. Die einzelnen Verbindungen dieser Metalle mit dem Chlor und Sauerstoff haben daher die Formeln HCl, KCl, NaCl, FeCl, ZnCl, CuCl und AgCl etc.

H_2O, K_2O, Na_2O, Fe_2O, Zn_2O, Cu_2O und Ag_2O.*

Die Metalle, welche ein ähnliches Verhalten zeigen, bilden daher die Gruppe der elektropositiven Monode. Die wichtigsten derselben sind: Wasserstoff, Kalium, Natrium, Calcium, Aluminium, Eisen, Zink, Kupfer, Blei, Quecksilber und Silber. Elektropositive Monode.

Aus Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, müssen die wichtigsten Chlorverbindungen gewisser Metalle durch die generelle Formel $MeCl_2$, worin Me irgend eines dieser Metalle vorstellt, bezeichnet werden. Es ist also nach dieser Formel 1 Mgt. eines elektropositiven Elements mit 2 Mgtn. eines elektronegativen Monods verbunden und es wird desshalb die Gruppe dieser Metalle die Gruppe der elektropositiven Diode genannt. Die wichtigsten der hieher gehörigen Metalle sind: Zinn, Platin, Iridium, Molybdän, Titan, Silicium, (Kohlenstoff). Elektropositive Diode.

Das Zinn verhält sich in vieler Beziehung wie ein Monod und stellt so den Uebergang von der Gruppe der elektropositiven Monode zu der der elektropositiven Diode dar. — Titan, Silicium und Kohlenstoff verhalten sich in vieler Beziehung ausgesprochen elektronegativ; sie bilden daher den Uebergang von der Gruppe der elektropositiven Diode zur Gruppe der elektronegativen Diode.

Die Chlorverbindungen einiger anderer Metalle müssen nothwendig die generelle Formel $MeCl_3$ erhalten. Es sind also in diesen Chlorverbindungen auf 1 Mgt. eines elektropositiven Elements 3 Mgte. eines elektronegativen Monods enthalten. Es bilden daher diese Elemente die Gruppe der elektropositiven Triode. Es gehört hieher das Wismuth, Gold, Ruthenium (?), Rhodium (?) und Bor. Elektropositive Triode.

Das Wismuth ist in mancher Hinsicht als Monod zu betrachten und bildet demnach den Uebergang von der Gruppe der elektropositiven Monode zu der der elektropositiven Triode. Ausserdem zeigt das Wismuth aber auch ausgesprochene Analogien mit dem Antimon und verbindet so auch die Gruppe der elektronegativen mit der der elektropositiven Triode. Das Bor zeigt durch sein Verhalten zum Chlor einen entschieden triodigen Charakter, in anderer Beziehung zeigt er aber viele Analogien mit dem Kohlenstoff und Silicium und steht daher zwischen den elektropositiven Trioden und Dioden. — Ruthenium und Rhodium sind zu wenig untersucht, als dass sich ihr Charakter in dieser Beziehung mit Sicherheit feststellen liesse. So weit aber die Eigenschaften ihrer Chlorverbindungen bekannt sind, so sprechen dieselben dafür, dass diese Elemente zu den Trioden zu zählen sind.

Es ist hier noch hervorzuheben, dass zwar einige Verbindungen von elektropositiven Dioden und Trioden bekannt sind, welche weniger als 2 oder 3 Mgte. eines elektronegativen Monods enthalten; aber es sind nur sehr wenige Verbindungen bekannt, in welcher auf 1 Mgt. eines elektropositiven Monods oder auf 1 Mgt. eines elektropositiven Diods mehr als 1 oder 2 Mischungsgewichte eines elektronega-

* Hierher gehören auch Verbindungen folgender Formeln: KHO; NaZnO etc.; denn $Me_2O = MeMeO$.

tiven Monods enthalten sind und eben hierin besteht das Charakteristische dieser Gruppen.

Die aus dem Volumverhältniss der Bestandtheile einer Verbindung abgeleitete Formel könnte füglich Volumformel genannt werden. Da aber ein grosser Theil der Körper nicht in Gasform bekannt ist, so möchte, weil in jenen Formeln neben dem Volum vor Allem der elektrische Gegensatz Berücksichtigung findet, die Benennung Polarformel vorzuziehen sein.

Volumformel oder Polarformel.

Da es bei dem gegenwärtigen Standpunkte der Chemie unumgänglich nothwendig ist, dass ein Jeder, der sich mit derselben eingehender befasst, mit den atomistischen Formeln vertraut ist, so werden dieselben neben den Polar- oder Volumformeln stets berücksichtigt werden. Damit jedoch keine Verwechslung stattfinden kann, so werden die Atomzeichen und die atomistischen Formeln mit liegender Schrift und stets in eckige Klammern eingeschlossen, die Polarformeln dagegen durch aufrechte Schrift gegeben werden, z. B. Wasser H_2O; [*HO*].

Nebenstehende Tabelle enthält in alphabetischer Ordnung die Namen der 60 Elemente, ihre Zeichen und Mischungsgewichte und zwar sowohl die aus den Volumverhältnissen, als aus der atomistischen Theorie abgeleiteten.

Bemerkungen zu dieser Tabelle. Mit Ausnahme des Berylliums und Siliciums sind die Mischungsgewichte der mit * bezeichneten Elemente doppelt so gross als ihre entsprechenden Atomgewichte. Alle diese Elemente haben den Charakter, welchen wir den Dioden überhaupt beilegen. Nur die Elemente Zinn, Platin, Iridium und Osmium, welche ebenfalls als Diode betrachtet werden, machen hiervon eine Ausnahme. Was die Gründe für diese Ausnahme, so wie für die Abweichung der Mischungsgewichte des Siliciums und Berylliums von ihren Atomgewichten betrifft, muss auf die specielle Betrachtung dieser Elemente verwiesen werden.

Es wurde versucht, sämmtliche Elemente nach ihrem elektrischen Verhalten in eine Reihe, ähnlich der von *Volta* für die Metalle aufgestellten Spannungsreihe zu ordnen, welche die elektrochemische Reihe genannt wurde. Da sich nun aber zwei Körper, von denen der eine gegen einen dritten einen stärkeren elektrischen Gegensatz zeigt als der andere, gegen einen vierten Körper sich umgekehrt verhalten können, so konnte in der Reihe die Folge der Elemente nur sehr annähernd festgestellt werden. Es genügt daher, zu wissen, dass die Elemente, je nachdem sie sich im Allgemeinsten als elektronegativ oder als elektropositiv verhalten, selbst als negativ oder positiv elektrisch betrachtet werden.

Verschiedene Gründe machen es räthlich, die specielle Betrachtung mit den elektronegativen Elementen und zwar mit der Gruppe der Monode zu beginnen, denn die Elemente derselben zeigen in ihrem Verhalten zu andern Körpern die einfachsten Verhältnisse. Weil es aber nicht möglich ist, die chemischen Eigenschaften derselben zu erkennen, ohne dass sie in ihrem Verhalten zu einem oder mehreren der elektropositiven Elemente verfolgt werden, so wird es nöthig, einige derselben gleich Anfangs mit in Betrachtung zu ziehen. Das hierzu geeignetste Element ist ohne Zweifel der Wasserstoff (Hydrium). Die meisten seiner Verbindungen sind in Gasform genau untersucht und ihre Formeln lassen sich daher mit der grössten Sicherheit feststellen, aber ausserdem empfiehlt er sich noch dadurch, dass er so ziemlich in der Mitte der sogenannten elektrochemischen Reihe steht. Neben dem Verhalten der elektronegativen Elemente zum Wasserstoff wird noch ihres Verhaltens gegen

Name.		Polarformel.		Atomistische Formel.		
					Atomgewicht.	
Deutsch.	Lateinisch.	Zeichen.	Mischgw. H = 1.	Zeichen.	$H = 1$.	$O = 100$.
Aluminium	Aluminium	Al	13,6	*Al*	13,6	170,4
Antimon	Antimonium	Sb	120,3	*Sb*	120,3	1503,8
Arsen	Arsenicum	As	75	*As*	75	937,5
Barium	Barium	Ba	68,6	*Ba*	68,6	857,0
Beryllium *	Beryllium	Be *	4,7	*Be* *	7	87,5
Blei	Plumbum	Pb	103	*Pb*	103	1294
Bor	Borum	B	11	*B*	11	137,5
Brom	Bromum	Br	80	*Br*	80	1000
Calcium	Calcium	Ca	20	*Ca*	20	250
Cer	Cerium	Ce	46	*Ce*	46	575
Chlor	Chlorum	Cl	35,5	*Cl*	35,5	443,75
Chrom	Chromum	Cr	26,2	*Cr*	26,2	328
Didym	Didymum	Di	48	*Di*	48	600
Eisen	Ferrum	Fe	28	*Fe*	28	350
Erbium	Erbium	E	—	*E*	—	—
Fluor	Fluorum	F	19	*F*	19	237,5
Gold	Aurum	Au	196	*Au*	196	2450
Iod	Iodum	I	127	*I*	127	1587,5
Iridium	Iridium	Ir	98,6	*Ir*	98,6	1232
Kadmium	Cadmium	Cd	56	*Cd*	56	700
Kalium	Kalium	K	39	*K*	39	487,5
Kobalt	Cobaltum	Co	30	*Co*	30	375
Kohlenstoff *	Carbonium	C *	12	*C* *	6	75
Kupfer	Cuprum	Cu	31,7	*Cu*	31,7	396,6
Lanthan	Lanthanum	La	46	*La*	46	575
Lithium	Lithium	Li	6,5	*Li*	6,5	82,5
Magnium	Magnium	Mg	12	*Mg*	12	150
Mangan	Manganum	Mn	27,6	*Mn*	27,6	344,5
Molybdän *	Molybdaenum	Mo *	92	*Mo* *	46	575
Natrium	Natrium	Na	23	*Na*	23	287,5
Nickel	Niccolum	Ni	29	*Ni*	29	362,5
Niobium	Niobium	Nb	48,9	*Nb*	48,9	611
Osmium	Osmium	Os	100	*Os*	100	1250
Palladium	Palladium	Pd	53	*Pd*	53	662,5
Phosphor	Phosphorus	P	31	*P*	31	387,5
Platin	Platinum	Pt	99	*Pt*	99	1237,5
Quecksilber	Hydrargyrium	Hg	100	*Hg*	100	1250
Rhodium	Rhodium	Rh	52	*Rh*	52	650
Ruthenium	Ruthenium	Ru	52	*Ru* *	52	650
Sauerstoff *	Oxygenium	O *	16	*O* *	8	100
Schwefel *	Sulphur	S *	32	*S* *	16	200
Selen *	Selenum	Se *	79	*Se* *	39,5	493,75
Silber	Argentum	Ag	108	*Ag*	108	1350
Silicium *	Silicium	Si *	28,4	*Si* *	21,3	266,5
Stickstoff	Nitrogenium	N	14	*N*	14	175
Strontium	Strontium	Sr	43,8	*Sr*	43,8	548
Tantal *	Tantalum	Ta *	137,6	*Ta* *	68,8	860,3
Tellur *	Tellurium	Te *	128	*Te* *	64	800
Terbium	Terbium	Tr	—	*Tr*	—	—
Thorium	Thorium	Th	59,5	*Th*	59,5	743,9
Titan *	Titanium	Ti *	50	*Ti* *	25	312,5
Uran	Uranium	U	60	*U*	60	750
Vanadium *	Vanadium	V *	137	*V* *	68,5	856,7
Wasserstoff	Hydrogenium	H	1	*H*	1	12,5
Wismuth	Bismuthum	Bi	104	*Bi*	104	1300
Wolfram *	Wolframium	W *	184	*W* *	92	1150
Yttrium	Yttrium	Y	35	*Y*	35	437,5
Zink	Zincum	Zn	32,5	*Zn*	32,5	406,6
Zinn	Stannum	Sn	58	*Sn*	58	725
Zirkonium	Zirconium	Zr	33,5	*Zr*	33,5	418,9

einige elektropositivere Metalle, wie Natrium und Kalium, gegen ein dem Wasserstoff sehr ähnliches Metall, das Zink und gegen zwei elektronegativere Metalle das Kupfer und Silber Erwähnung geschehen. Ausführlichere Beschreibung bedarf jedoch nur der Wasserstoff.

Vor der speciellen Betrachtung der Elemente muss noch einer Eigenthümlichkeit dieses Lehrbuchs Erwähnung geschehen. In den übrigen Lehrbüchern wird nämlich ganz allgemein bei Vergleichung der Gase das specifische Gewicht oder die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft als Einheit angenommen; aber diese Wahl kann durchaus nicht als eine glückliche betrachtet werden, indem dadurch die grosse Einfachheit, welche sich stets in den Gasvolumverhältnissen der Verbindungen zeigt, fast vollständig verdeckt und die Einsicht in dieselbe dem Anfänger ganz unnöthiger Weise erschwert wird. Hier dagegen wird das specifische Gewicht oder die Dichte des Wasserstoffs als Einheit angenommen; denn dadurch treten jene Verhältnisse in ihrer vollen Einfachheit hervor und ausserdem wird noch der grosse Vortheil erreicht, dass die Mischungsgewichte mit den specifischen Gewichten der Gase entweder direct zusammenfallen oder in ganz einfachen Verhältnissen zu denselben stehen.

Die Dichte des Wasserstoffs = 1 gesetzt.

Bei der directen Bestimmung der specifischen Gewichte der Gase wird zwar aus praktischen Gründen das Gewicht eines bestimmten Volums des untersuchten Gases fast immer mit dem Gewichte eines gleichen Volums atmosphärischer Luft verglichen, allein es lässt sich dann das specifische Gewicht durch eine sehr einfache Rechnung leicht auf den Wasserstoff als Einheit beziehen.

Es wurde z. B. durch den directen Versuch gefunden, dass 1 Volum Wasserstoffgas 0,0692mal so schwer ist, wie dasselbe Volum atmosphärischer Luft oder, was dasselbe ist, dass 1 Volum Luft $\frac{1}{0,0692} = 14,4$mal so schwer ist, als ein gleiches Volum Wasserstoffgas und so wird ganz allgemein das auf Luft = 1 bezogene specifische Gewicht irgend eines Gases auf Wasserstoff = 1 übergeführt, wenn es durch 0,0692 dividirt wird.

Beispiele: Auf Luft = 1 bezogen ist das specifische Gewicht des Sauerstoffs = 1,1056; auf Wasserstoff = 1 bezogen ist dasselbe $\frac{1,1056}{0,0692} = 16$.

Auf Luft = 1 bezogen ist das spec. Gw. des Chlors = 2,47 gefunden worden, auf Wasserstoff = 1 bezogen ist es $\frac{2,47}{0,0692} = 35,7$, und diese Zahl stimmt so nahe mit dem Mischungsgewicht des Chlors = 35,5 überein, dass die Abweichung nur auf Rechnung der unvermeidlichen Versuchsfehler zuschreiben ist, so dass als wahres specifisches Gewicht 35,5 anzunehmen ist.

Auf Luft = 1 bezogen ist das spec. Gw. des Wassergases = 0,622 gefunden; auf Wasserstoffgas = 1 berechnet ergiebt es sich als 8,98; diess stimmt aber so nahe mit dem halben Mischungsgewichte des Wassers: $\frac{18}{2}$ überein, dass 9 ohne Zweifel als das wahre spec. Gew. des Wassers zu betrachten ist.

Wir werden in der Folge ausschliesslich das auf Wasserstoff = 1 bezogene specifische Gewicht der Gase ihre Dichtigkeit oder kurzweg Dichte nennen. Der Sauerstoff ist demnach 16mal, das Chlorgas 35,5mal und das Wassergas 9mal so dicht als das Wasserstoffgas.

Erste Abtheilung.

Hydrium und die elektronegativen Elemente.

Hydrium.

Mischungsgewicht = 1 = H; Atomgewicht = 1 = [*H*].
Dichtigkeit = 1.

Syn. **Hydrogenium, Wasserstoff.**

Vorkommen: Das Hydrium oder Wasserstoffgas kommt nicht im isolirten Zustand, aber in um so grösserer Menge in Verbindung mit andern Elementen in der Natur vor. Seine wichtigste Verbindung ist das Wasser, welches von ihm 11 Gewichtsprocente enthält. Ausserdem bildet es einen wesentlichen Bestandtheil vieler Mineralien und aller organischen Körpèr, sowie fast aller aus letzteren abstammenden Verbindungen.

Geschichte: Als brennbare Luftart, wie es sich beim Auflösen verschiedener Metalle in Säuren entwickelt, ist das Hydrium schon lange bekannt, aber erst 1781 zeigten *Cavendish* und *Watt*, dass beim Verbrennen dieser Luftart Wasser entstehe. Seinen Namen Hydrogenium (von ὕδωρ, Wasser und γεννάω, ich erzeuge), wovon auch der deutsche Name Wasserstoff abgeleitet ist, erhielt dieser Stoff eben von der Eigenschaft, beim Verbrennen Wasser zu erzeugen. Da aber an der Wasserbildung die 8fache Menge Sauerstoff theilnimmt, so verdient aus diesem Grunde eher der letztere den Namen Wassererzeuger oder Hydrogenium. Uebrigens giebt der Wasserstoff nur bei der Vereinigung mit Sauerstoff Wasser, mit Chlor z. B. giebt er Salzsäure, mit Stickstoff Ammoniak, und so könnte dieses Element mit nicht minderem Rechte Salzsäurestoff oder Ammoniakstoff genannt werden. | Weniger Inconvenienzen bringt es mit sich, den Namen des Elements einfach auf sein wichtigstes Vorkommen zu beziehen, wesshalb auch hier der Name Hydrogenium zu »Hydrium« abgekürzt wird. Neben der Kürze wird dadurch noch der Vortheil erreicht, dass die Benennung mit der der übrigen Metalle wie Natrium, Kalium, Zincum, Argentum etc. Uebereinstimmung gewinnt und der Anfänger nicht leicht eine falsche Vorstellung damit verknüpfen kann; ausserdem wird durch diese Benennung die Relation des Elements zum Wasser ebensogut wie durch Hydrogenium oder Wasserstoff angedeutet. Hydrium für Hydrogenium.

Darstellung.

Darstellung. Das Hydrium kann auf verschiedene Weise aus seinen Verbindungen abgeschieden werden. Eine Methode haben wir schon bei der Elektrolyse des Wassers ausführlich besprochen; verschiedene andere werden wir weiter unten kennen lernen, hier kann nur auf die gewöhnlichste, auf welcher zugleich die Darstellung dieses Elements beruht, näher eingegangen werden.

Die Materialien zur Darstellung sind in der Regel Schwefelsäure und Zink. Die Schwefelsäure ist eine Verbindung aus 2 Mgtn.* Hydrium, 1 Mgt. Schwefel und 4 Mgtn. Sauerstoff; wir geben ihr desshalb die Formel $H_2 S O_4$ und werden den Körper im Folgenden Hydriumsulfat nennen. Bringt man nun mit ungefähr seinem 10fachen Volumen Wasser verdünntes Hydriumsulfat in einen Cylinder (Figur 7) und stellt in dasselbe einen Streifen Zinkblech, so beginnt sogleich eine lebhafte Gasentwicklung, während sich das Zink in demselben Maasse in der Flüssigkeit aufzulösen scheint. Das Zink deplacirt nämlich das Hydrium des Hydriumsulfats, indem es an seine Stelle tritt, das Hydrium entweicht als Gas, und das entstandene Zinksulfat löst sich in dem Wasser auf: Das Resultat des Processes veranschaulicht folgendes Schema:

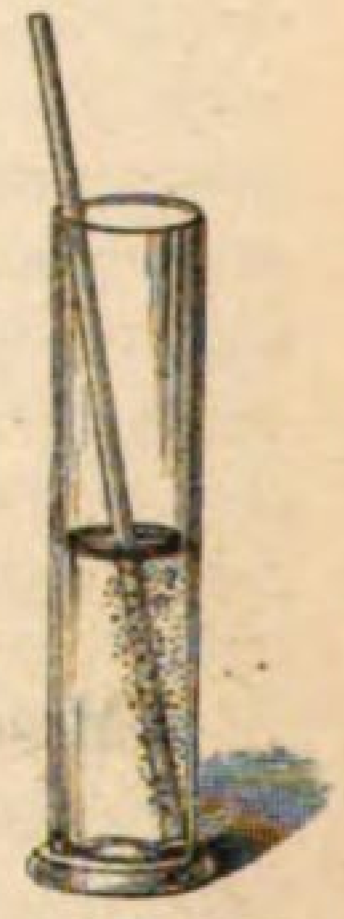


Fig. 7.

$$H_2 S O_4 \text{ u. } 2\ Zn \text{ giebt } Zn_2 S O_4 \text{ u. } 2\ H.$$

Da das Mischungsgewicht des Hydriums, $H = 1$, des Schwefels, $S = 32$, des Sauerstoffs, $O = 16$, und das des Zinks, $Zn = 32{,}5$ ist, so ist das Mgt. des Hydriumsulfats, $H_2 S O_4 = 98$ und das des Zinksulfats, $Zn_2 S O_4 = 161$. Man ersieht aus obigem Schema, dass man durch Wechselwirkung von Zink und Hydriumsulfat aus 98 Gwthn. des letzteren und 65 Gwthn. des ersteren 161 Gwthe. Zinksulfat und 2 Gwthe. Hydrium erhält.

Da nun die Reaction nur nach diesem Verhältniss vor sich gehen kann, auch wenn einer der beiden auf einander einwirkenden Körper im Ueberschuss vorhanden ist, so lässt sich leicht berechnen, wie viel aus einer gegebenen Menge Hydriumsulfat, wenn eine hinreichende Menge Zink vorhanden ist, oder wie viel aus einer bestimmten Menge Zink, wenn genug Hydriumsulfat vorhanden ist, Hydrium erhalten werden muss, und ebenso, wie viel man Zink und Hydriumsulfat anzuwenden hat, um eine bestimmte Menge Hydrium zu erhalten.

Wollte man z. B. 10 Liter Hydriumgas (1 Liter wiegt 0,089 Grm.) darstellen, so findet man die Gewichtsmengen der dazu nöthigen Materialien auf folgende Weise. Aus obigem Schema ersehen wir, dass zu 2 Grm. Hydrium 98 Grm. Hydriumsulfat nothwendig sind; zu 0,89 Grm. (dem Gewichte der verlangten 10 Litre) Hydriumgas braucht man daher $\frac{98}{2} \cdot 0{,}89 = 43{,}6$ Grm. Hydriumsulfat. — Ebenso findet man die Menge des nöthigen Zinks; denn da durch 65 Grm. Zink 2 Grm. Hydrium erhalten werden, so braucht man zu 0,89 Grm. Hydrium $\frac{65}{2} \cdot 0{,}89 = 28{,}9$ Grm. Zink.

* Wir werden von nun an »Mischungsgewicht« abgekürzt als Mgt. und »Gewichtstheil« als Gwth. schreiben.

Das Hydriumsulfat ist bei gewöhnlicher Temperatur eine ölartige Flüssigkeit. Würde man mit dieser das Zink in Berührung bringen, so würde durchaus keine Reaction zu bemerken sein. Man kann zwar annehmen, dass sich an der Oberfläche des Zinks eine unsichtbare dünne Schicht Zinksulfat bildet, aber da dieses in dem Hydriumsulfat ganz unlöslich ist, so verhindert sie die weitere Einwirkung. Anders verhält es sich, wenn zugleich eine hinreichende Menge Wasser vorhanden ist. In diesem löst sich das Zinksulfat mit Leichtigkeit auf und es kann auf diese Weise die Zinksulfatbildung ununterbrochen fortschreiten. Vermischt man das Hydriumsulfat mit weniger Wasser als angegeben, so wird die durch die heftige Reaction auftretende Wärme so intensiv, dass das Hydrium auf das noch übrige Hydriumsulfat seinerseits zersetzend einwirkt, wodurch gewisse störende Nebenwirkungen auftreten, auf welche aber erst weiter unten näher eingegangen werden kann. Das Wasser, mit welchem das Hydriumsulfat verdünnt wurde, nimmt demnach an der Zersetzung keinen directen Antheil, sondern es wirkt nur dadurch günstig, dass es einerseits das gebildete Zinksulfat auflöst und so die Reaction ermöglicht, andererseits durch die Verdünnung des Hydriumsulfats die Intensität der durch die Reaction bedingten Wärme und die durch dieselbe hervorgerufene Nebenwirkung verhindert.

Schliesslich möge noch bemerkt werden, dass man beim Mischen von Wasser und Schwefelsäure nie das Wasser in die Schwefelsäure giessen darf, sondern man muss stets unter Umrühren die Schwefelsäure in einem dünnen Strahl in das Wasser einfliessen lassen.

Vergleichen wir die früher besprochene Reaction zwischen Kupfervitriol und Eisen (Ferrum = Fe) mit der soeben beschriebenen Reaction zwischen Hydriumsulfat und Zink, so ergiebt sich, dass beide Reactionen vollkommen analog sind. Dem Kupfervitriol werden wir die Formel $Cu_2 S O_4$ geben und ihn von nun an Kupfersulfat nennen. Wir sehen aus dieser Formel, dass das Kupfersulfat in seiner Zusammensetzung dem Hydriumsulfat ganz ähnlich ist, nur dass in ihm statt der 2 Mgte. Hydrium 2 Mgte. Kupfer (Cuprum = Cu) enthalten sind. Die Reaction selbst veranschaulicht das Schema:

$$Cu_2 S O_4 \text{ u. } 2 Fe \text{ giebt } Fe_2 S O_4 \text{ u. } 2 Cu,$$

d. h. es treten 2 Mgte. Eisen in Lösung und 2 Mgte. Kupfer scheiden sich dafür ab. Da aber das Kupfer nur in sehr hoher Hitze gasförmig ist, so tritt es nicht wie das Hydrium als Gas, sondern in dem ihm bei dieser Temperatur eigenen starren Zustand auf.*

Um nachzuweisen, dass das durch Zink aus dem Hydriumsulfat deplacirte Gas Hydrium ist, braucht man nur den Cylinder so zu bedecken, dass während der Entwicklung zwar Luft entweichen, wegen des nachströmenden Gases aber keine atmosphärische Luft eindringen kann. Nach kurzer Zeit ist auf diese Weise alle Luft aus dem Cylinder verdrängt und der Cylinder ist nun mit reinem Hydrium erfüllt. Bringt man nun im Moment, in welchem die Decke von der Mündung des Cylinders entfernt wird, über dieselbe einen

* Wir werden in der Folge noch zuweilen von der alten Benennung »Wasserstoff« Gebrauch machen, weil dieselbe gegenwärtig ausschliesslich in Anwendung ist. Bei Besprechung der chemischen Zusammensetzung und der Processe werden wir uns dagegen nur des Namens »Hydrium« bedienen, da hierdurch der metallische Charakter dieses Elements besser hervortritt.

brennenden Span, so entzündet sich das Hydrium und verbrennt während es mit der Luft in Berührung kommt mit schwach leuchtender Flamme zu Wasser.

Um das sich entwickelnde Hydriumgas auffangen zu können, bringt man das Zink in Form von kleinen Blechstreifen oder noch besser in kleinen Stücken, welche durch Granuliren erhalten werden, in eine Glasflasche, füllt diese etwa bis zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser und setzt einen doppelt durchbohrten Kork mit Gasleitungs- und Trichterröhre auf. Die Gasleitungsröhre ist doppelt gebogen und taucht, wie es Figur 8 zeigt, mit ihrem einen Ende unter Wasser.

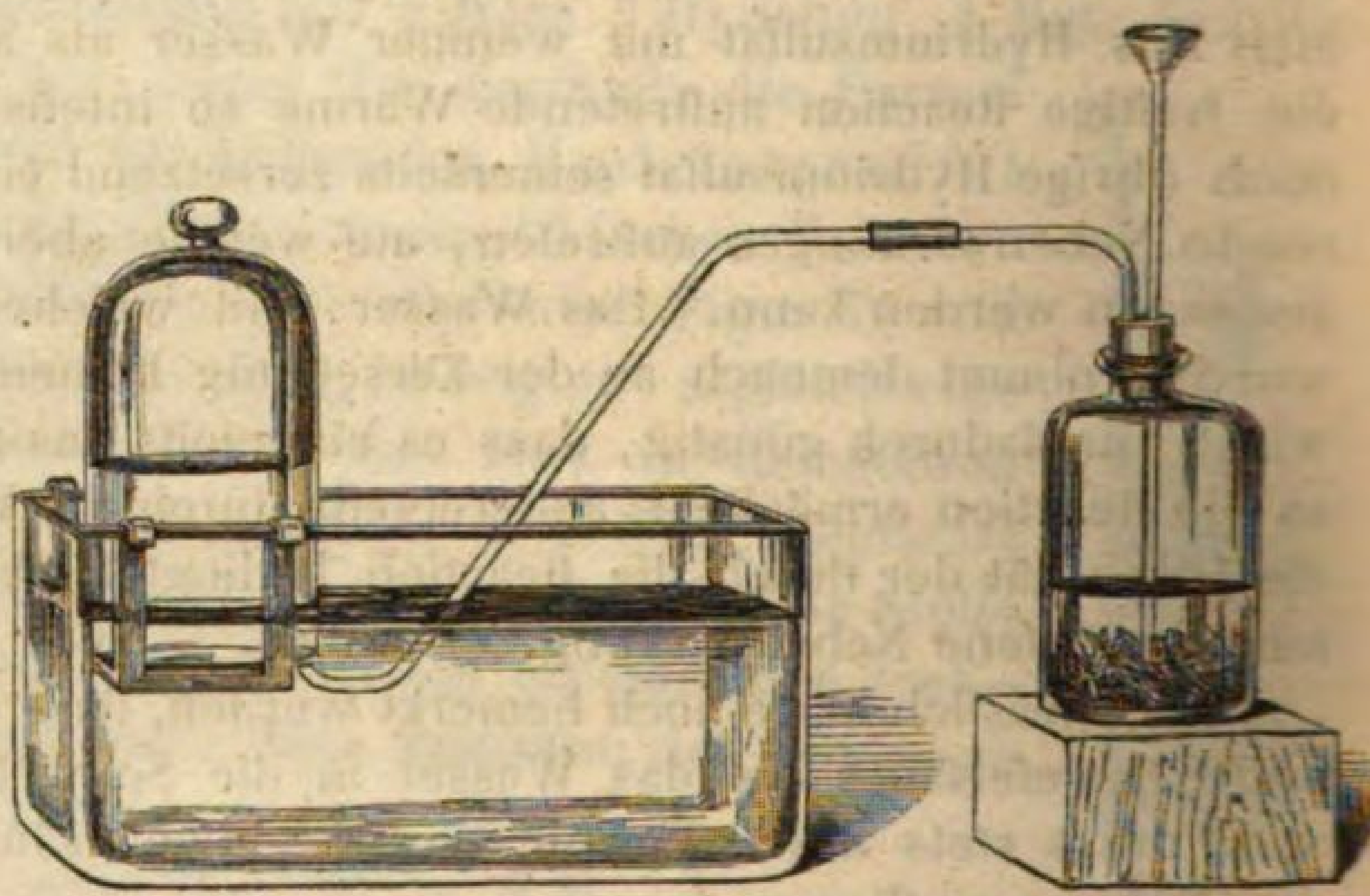


Fig. 8.

Soll nun die Wasserstoffgasentwicklung in Gang gesetzt werden, so giesst man das Hydriumsulfat in kleinen Antheilen durch die Trichterröhre in die Flasche. Die beginnende Entwicklung giebt sich sogleich durch die aus der Gasleitungsröhre entweichenden Luftblasen zu erkennen. Nach einiger Zeit, wenn man annehmen kann, dass das sich enwickelnde Gas die in der Flasche enthaltene atmosphärische Luft mit weggeführt hat,* fängt man die Gasblasen, welche nun reines Wasserstoffgas sind, in einer ganz mit Wasser gefüllten Glasglocke oder in irgend einem andern Gefässe auf. (Wird die auf diese Weise vollstängig mit Wasserstoff gefüllte Glocke aus dem Wasser emporgehoben und während man die Glocke umkehrt das ihr entströmende Gas durch einen brennenden Span entzündet, so verbrennt es mit grosser schwach leuchtender Flamme zu Wasser).

Ueber die Darstellung des Hydriums in grösseren Mengen. Figur 9 zeigt einen Theil eines Experimentirtisches mit der in denselben eingelassenen kupfernen pneumatischen Wanne. Die dreihalsige Woulff'sche Flasche ist so eingerichtet, dass aus ihr, wenn nur hinreichend Zink vorhanden ist, eine beliebige Menge Wasserstoff entwickelt werden kann, ohne dass der Apparat, ausser um die Flüssigkeit zu erneuern, aus einander genommen zu werden braucht. Man füllt die Flasche zuerst vollstängig mit Wasser an, giesst durch die Trichterröhre etwas Schwefelsäure (Hydriumsulfat) ein und verschliesst sogleich die doppelt gebogene Gasleitungsröhre mit dem Finger oder einem kleinen Kork. Da das sich entwickelnde Gas nun nicht durch die Gasleitungsröhre entweichen kann, so wird dadurch die Flüssigkeit in der zweiten ungebogenen Röhre, welche bis auf den Boden der Flasche reicht, in die Höhe getrieben und fliesst dann durch das umgebogene offene Ende derselben in ein untergestelltes Gefäss aus.

* Wird mit Luft gemengter Wasserstoff entzündet, so entstehen gefährliche Explosionen. Davon weiter unten ausführlich.

Ist auf diese Weise gegen die Hälfte oder zwei Drittel der Flüssigkeit ausgeflossen, so hebt man den Verschluss der Gasleitungsröhre wieder auf, wodurch

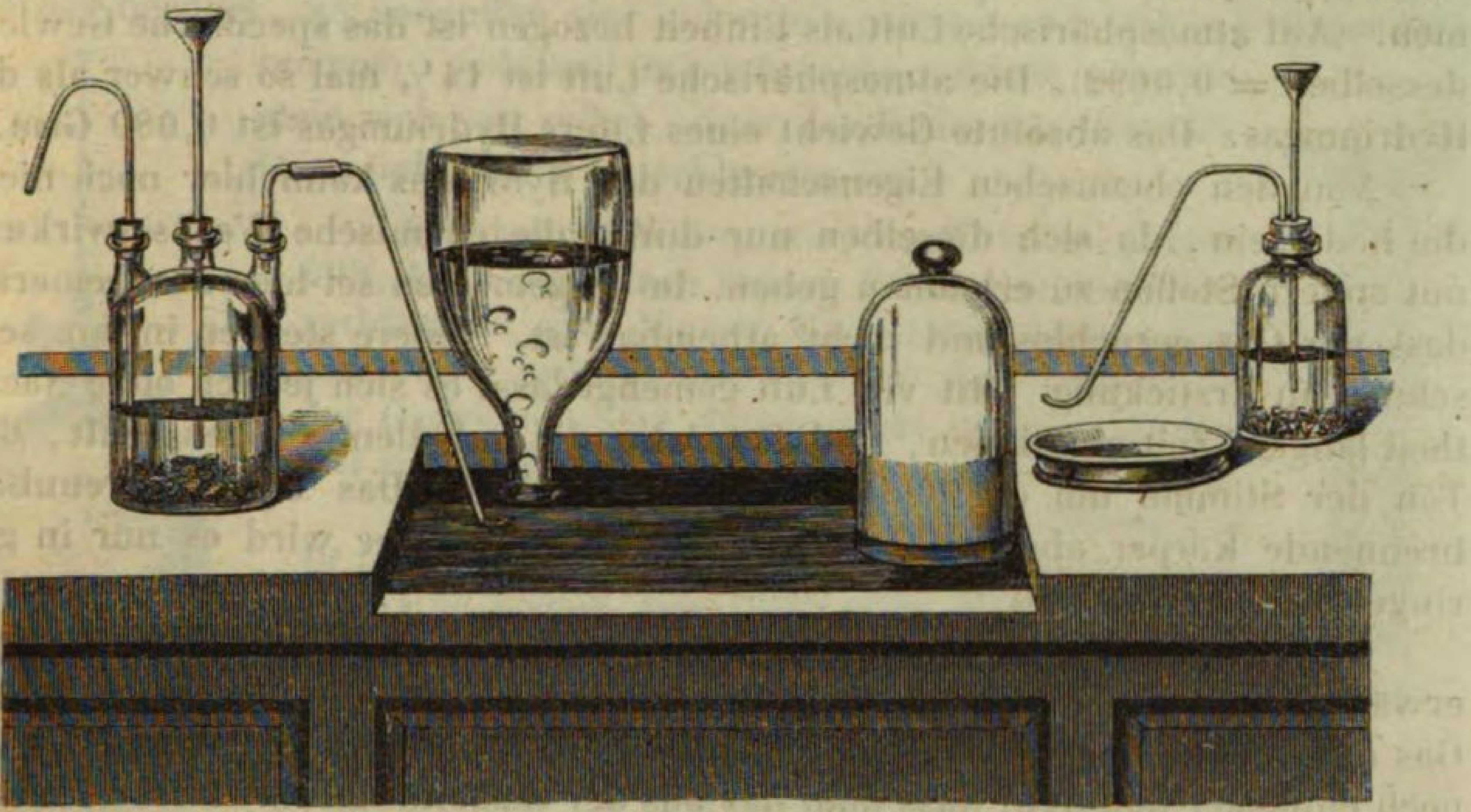


Fig. 9.

dann natürlich das weitere Ausfliessen der Flüssigkeit unterbrochen ist, und das Gas ungehindert durch die Gasleitungsröhre ausströmen kann. Dadurch, dass man die Flasche ganz mit Wasser füllt, erreicht man den Vortheil, dass man das Gas gleich anfangs luftfrei erhält, und so alle Gefahr vor einer Explosion vollständig beseitigt ist. Hat man viel Wasserstoff zu entwickeln, so wird sich endlich in der Flüssigkeit so viel Zinksulfat ansammeln, dass dieses zu krystallisiren anfängt und durch Bedecken des Zinks die weitere Einwirkung der ferner zugegossenen Schwefelsäure verhindert, wodurch die Hydriumgas-Entwicklung unterbrochen würde. Um diese concentrirte Zinksulfatlösung aus der Flasche zu entfernen, braucht man nur bevor jener Zeitpunkt eingetreten ist die Gasleitungsröhre von Neuem zu verschliessen. Es wird dann die übrige Flüssigkeit aus der ungebogenen Gasröhre ausfliessen. Ist das Niveau in der Flasche auf diese Weise bis an das Ende der Trichterröhre gesunken, so öffnet man wieder die Gasleitungsröhre und ersetzt die concentrirte Lösung von Zinksulfat durch Wasser, welches man durch die Trichterröhre eingiesst; worauf durch Zugiessen einer neuen Portion Schwefelsäure die Gasentwicklung von Neuem in Gang gesetzt werden kann. — Die Figur zeigt das Auffangen von Wasserstoffgas in einer gewöhnlichen Wasserflasche. Diese wird zuerst vollständig mit Wasser gefüllt und umgestürzt über ein Loch der Brücke der pneumatischen Wanne gestellt. Bringt man die Mündung der Gasleitungsröhre unter das sich nach unten trichterförmig erweiternde Loch der Brücke, so müssen die aus ihr entweichenden Gasblasen in die Flasche emporsteigen. Ist die Flasche auf diese Weise nahezu mit Wasserstoff gefüllt, so verschliesst man dieselbe noch unter dem Wasser mit einem Kork, und hebt sie, ohne sie aufzurichten, zum Gebrauch auf. — Auf der seitlichen Brücke der pneumatischen Wanne steht eine ganz mit Wasser gefüllte Glasglocke. Sie wird auf dieselbe Weise mit Wasserstoff gefüllt, und will man das Gas aufbewahren, so bringt man unter die Glocke, welche man, ohne dass ihr Rand über das Niveau der pneumatischen Wanne kommt, in die Mitte derselben bewegt hat, eine flache Schale (Untersatz) und hebt sie dann mit dieser aus der Wanne empor. Rechts auf der Figur ist noch ein kleiner Wasserstoffgasentwicklungsapparat in der einfachsten Form abgebildet.

Physik. Eigenschaften.

Physk. Eigenschaften. Das Hydrium ist ein farbloses permanentes Gas. Seine Dichte oder sein specifisches Gewicht wird hier als Einheit angenommen. (Auf atmosphärische Luft als Einheit bezogen ist das specifische Gewicht desselben = 0,0692). Die atmosphärische Luft ist 14½ mal so schwer als dat Hydriumgas. Das absolute Gewicht eines Liters Hydriumgas ist 0,089 Grm.

Von den chemischen Eigenschaften des Hydriums kann hier noch nichs die Rede sein, da sich dieselben nur durch die chemische Wechselwirkung mit andern Stoffen zu erkennen geben. Im Allgemeinen sei hier nur bemerkt, dass das Gas geruchlos und nicht athembar ist. Thiere sterben in ihm sehr schnell an Erstickung. Mit viel Luft gemengt lässt es sich jedoch ohne Nachtheil längere Zeit einathmen, und hat dabei die auffallende Eigenschaft, den Ton der Stimme um ein Bedeutendes zu erhöhen. Das Gas ist brennbar, brennende Körper aber erlöschen in ihm. Von Wasser wird es nur in geringer Menge absorbirt.

Die Brennbarkeit lässt sich dadurch zeigen, dass man, wie oben schon erwähnt, eine mit Hydriumgas gefüllte Flasche umkehrt und das entweichende Gas durch einen brennenden Span oder eine brennende Kerze entzündet, oder noch einfacher dadurch, dass man das aus der Gasleitungsröhre ausströmende Hydriumgas direct entzündet, wodurch man eine continuirliche schwach leuchtende Flamme erhält.

Wird auf dieselbe Weise wie eine Glasglocke ein hoher Glascylinder mit Wasserstoff gefüllt, und derselbe dann lothrecht empor gehoben, so erhält sich das Hydriumgas da es viel leichter ist als die Luft, verhältnissmässig lange Zeit in ihm, ohne sich mit Luft zu vermengen, denn das Gas kann nur sehr langsam und zwar nur durch Diffusion aus dem Cylinder nach unten entweichen. Führt man in einen solchen mit Hydriumgas erfüllten Cylinder, wie es Figur 10 zeigt, eine brennende Kerze ein, so wird sich das Gas zwar unten, wo es mit der Luft in Berührung ist, entflammen, die Kerze selbst aber erlischt, da das Hydriumgas die Verbrennung nicht unterhalten kann. Wird aber der mit Hydriumgas gefüllte Cylinder vor dem Einführen der Kerze, wenn auch nur einige Secunden, in aufrechte Stellung gebraucht, dann wieder umgekehrt und nun die brennende Kerze eingeführt, so brennt sie ruhig fort, ein Zeichen, dass das Gas seiner Leichtigkeit wegen aus dem aufrecht stehenden Cylinder entwichen war.



Fig. 10.

Die Leichtigkeit des Wasserstoffs lässt sich einfach auf folgende Weise darthun. Man befestigt eine leere mit messingenem Hahn versehene Schweinsblase mittels eines Kautschuckrohrs an die Gasleitungsröhre einer Hydriumentwicklungsflasche und füllt sie auf diese Weise mit Hydrium. Ist diess geschehen, so schliesst man den Hahn, löst das Kautschuckrohr ab und steckt dafür eine Messingröhre an. Figur 11 zeigt die so vorbereitete, gefüllte Blase, Figur 12 das Ende des Messingrohrs im Durchschnitt und zwar in natürlicher Grösse.

Verfertigt man nun mittels dieser Vorrichtung mit Hydriumgas gefüllte Seifenblasen, so steigen sie so bald sie sich von der Röhre ablösen mit grosser Schnelligkeit empor.

Werden die Blasen während ihres Emporsteigens mit einem brennenden Körper berührt, so verpuffen sie, indem sie platzen und sich mit etwas Luft mengen, jedesmal mit schwachem Knall. Es versteht sich von selbst, dass der Hahn vor dem Ablösen jeder Blase zu schliessen ist.



Fig. 11.

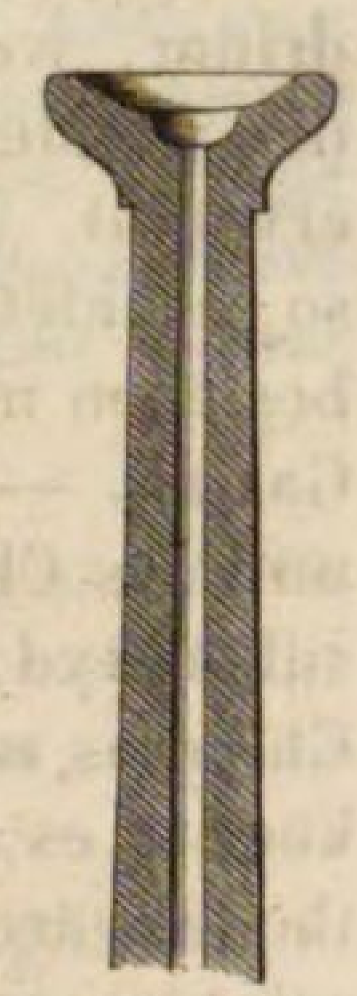


Fig. 12.

Auf ähnliche Weise, wie man die Schweinsblase füllt, kann man einen kleinen Ballon aus Goldschlägerhäutchen oder dünnem Kautschuck mit Hydriumgas füllen, welchen man aber vor dem Ablösen von der Gasleitungsröhre mittels eines seidenen Fadens fest zuzubinden hat.

Man hat früher das Hydriumgas zur Füllung von zu Luftschifffahrten bestimmten Ballons benutzt. Gegenwärtig kommt diess wohl nicht mehr vor. Man benutzt zu diesem Zwecke jetzt fast allgemein ein aus Steinkohlen bereitetes Gas. Diess letztere ist zwar nicht ganz so leicht wie das Hydriumgas, aber um Vieles billiger als jenes zu beschaffen.

I. Gruppe.

Die elektronegativen Monode: Fluor, Chlor, Brom und Iod.

Das Fluor ist das elektronegativste aller Elemente und es sollte desshalb auch zuerst besprochen werden. Da es jedoch noch nicht im isolirten Zustand bekannt ist, so werden wir dieses Element erst nach dem ihm sehr ähnlichen Chlor, Brom und Iod in nähere Betrachtung ziehen. Wir beginnen daher mit dem

Chlor.

Mgt: 35,5 = Cl; Atgt:* 35,5 = [*Cl*].

Vorkommen: Das Chlor ist ein sehr verbreitetes und sehr wichtiges Element. Im isolirten Zustand kommt es nicht in der Natur vor, sondern nur in Verbindung mit einigen Metallen, namentlich mit Natrium als Kochsalz, Steinsalz, Seesalz. Ausserdem ist das Chlor ein nie fehlender Bestandtheil des pflanzlichen und thierischen Organismus.

Geschichte: Das Chlor wurde 1774 von *Scheele* entdeckt, aber erst 1810 wurde von *Davy* seine wahre Natur als Element dargethan. — Der Name

* Atgt. = Atomgewicht.
Wenn die Dichtigkeit des Gases mit dem Mischungsgewicht übereinstimmt, so wird sie nicht besonders angegeben.

Chlor ist von χλωρόν, gelbgrün, abgeleitet und bezieht sich auf die Farbe, welche diesem Elemente im isolirten Zustand eigen ist.

Darstellung: Das Chlor wird stets aus seiner Verbindung mit dem Hydrium, welche wir Hydriumchlorür nennen wollen, erhalten. Eine Methode der Darstellung aus demselben, die durch Elektrolyse, wurde schon oben erwähnt. Wird das Hydriumchlorür durch den elektrischen Strom zersetzt, so scheidet sich das Chlor an der Anode (welche in diesem Falle aus Kohle bestehen muss, da sich das Chlor mit dem Platin verbindet) als gelbgrünes Gas ab. — Durch Erhitzen einiger Chlormetalle, z. B. des Chlorgoldes, $AuCl_3$, und des Chlorplatins, $PtCl_2$, welche durch Hitze, ähnlich wie das rothe Quecksilberoxyd in Sauerstoff und Quecksilber, in die entsprechenden Metalle und Chlorgas zerlegt werden ($AuCl_3$ giebt Au und 3 Cl; $PtCl_2$ giebt Pt und 2 Cl) könnte es zwar leicht dargestellt werden; allein so einfach auch diese Methode wäre, so unpraktisch ist sie, da diese Chlorverbindungen selbst nur sehr schwierig zu erhalten sind.

Wir haben gesehen, dass das Hydrium einfach dadurch aus seinen Verbindungen abgeschieden werden kann, dass man auf diese ein elektropositiveres Metall einwirken lässt. Eine ähnliche Methode zur Abscheidung des Chlors aus seinen Verbindungen kann nicht existiren, da das Chlor selbst der elektronegativste aller im isolirten Zustande bekannten Körper ist. Könnte man z. B. das Fluor auf ein Chlormetall einwirken lassen, so würde unter Freiwerden von Chlor das entsprechende Fluormetall entstehen; allein es ist, wie oben schon bemerkt, das Fluor selbst nicht im isolirten Zustand bekannt.

Bringt man das Hydriumchlorür mit gewissen Sauerstoffmetallverbindungen in Berührung, so trennt sich zwar das Chlor von dem Hydrium, indem sich letzteres mit dem Sauerstoff der Metallsauerstoffverbindung vereinigt, aber das Chlor wird dennoch nicht frei, indem es sich in demselben Moment, in welchem seine Trennung vom Hydrium erfolgt, mit dem von seinem Sauerstoff sich trennenden Metall verbindet. — Eine derartige Reaction tritt z. B. ein, wenn die Verbindung von Kupfer und Sauerstoff, welche auf 1 Mgt. Sauerstoff 2 Mgte. Kupfer enthält, mit Hydriumchlorür in Wechselwirkung tritt. Die Reaction veranschaulicht folgendes Schema:

$$Cu_2O \text{ u. } 2\,HCl \text{ giebt } H_2O \text{ u. } 2\,CuCl.$$

Enthält aber die Sauerstoffverbindung mehr Sauerstoff als in dem soeben besprochenen Fall und gehört das Metall zur Gruppe der Monode, so dass sich also mit 1 Mgt. desselben 1 Mgt. Chlor vereinigen kann, so muss, da 1 Mgt. Sauerstoff stets 2 Mgte. Chlor aus dem Hydriumchlorür abscheidet, in der Sauerstoffmetallverbindung aber unserer Voraussetzung nach weniger als 2 Mgte. Metall vorhanden sind, ein Theil des Chlors frei werden. Eine solche Sauerstoffmetallverbindung ist der Braunstein, ein Mineral, welches in ziemlich grosser Menge vorkommt und daher auch stets zur Abscheidung des Chlors aus dem Hydriumchlorür angewandt wird. Der Braunstein enthält auf 1 Mgt. eines sehr stark elektropositiven Metalls, dem Mangan, Mn, 1 Mgt. Sauerstoff. Wir geben ihm daher die Formel MnO und den chemischen Namen Manganmonoxyd. Die Reaction zwischen diesem und dem Hydriumchlorür ergiebt sich aus folgendem Schema: $MnO \text{ u. } 2\,HCl \text{ giebt } H_2O \text{ u. } MnCl \text{ u. } Cl,$

d. h. 1 Mgt. Sauerstoff vereinigt sich mit 2 Mgtn. Hydrium zu Wasser; das eine der zwei dadurch frei werdenden Mgte. Chlor vereinigt sich mit dem Mangan zu Manganchlorür, während das andere Mgt. Chlor in freiem Zustand auftritt. — Um den Vorgang während der Reaction vollständig überblicken zu können, muss man sich vorstellen, dass zunächst 1 Mgt. Manganmonoxyd auf 1 Mgt. Hydriumchlorür einwirkt, wodurch 1 Mgt. Manganchlorür und 1 Mgt. Hydriummonoxyd gebildet wird: Mn O u. H Cl giebt Mn Cl u. H O; und erst durch die Einwirkung dieses Hydriummonoxyds auf ein zweites Mgt. Hydriumchlorür entsteht dann Wasser und freies Chlor: H O u. H Cl giebt H_2O u. Cl.

Bei der Bereitung des Chlors aus Manganmonoxyd und Hydriumchlorür wendet man nicht das letztere, welches bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, direct an, sondern eine Auflösung desselben in Wasser, welche gewöhnlich den Trivialnamen Salzsäure führt.

Figur 13 zeigt einen einfachen Apparat, wie er zur Darstellung und Ansammlung des Chlorgases im Kleinen dient. In dem Kölbchen über der Lampe befindet sich gepulverter Braunstein und Salzsäure. Die Gasentwicklung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, man unterstützt sie aber durch ganz gelindes Erwärmen. Da das Chlor in beträchtlicher Menge von Wasser aufgelöst wird, so kann es nicht über reinem Wasser aufgefangen werden, sondern man muss dazu eine concentrirte Lösung von Kochsalz anwenden. Ist der Cylinder ganz mit Chlorgas gefüllt, so verschliesst man ihn noch unter Wasser mit einer mattgeschliffenen Glasplatte, und nimmt ihn aus der pneumatischen Wanne heraus. — Von der Darstellung des Chlors in grösserem Maassstab wird weiter unten die Rede sein; hier nur so viel, dass es sehr zweckmässig ist, die Darstellung des Hydriumchlorürs mit der des Chlors selbst zu vereinigen.

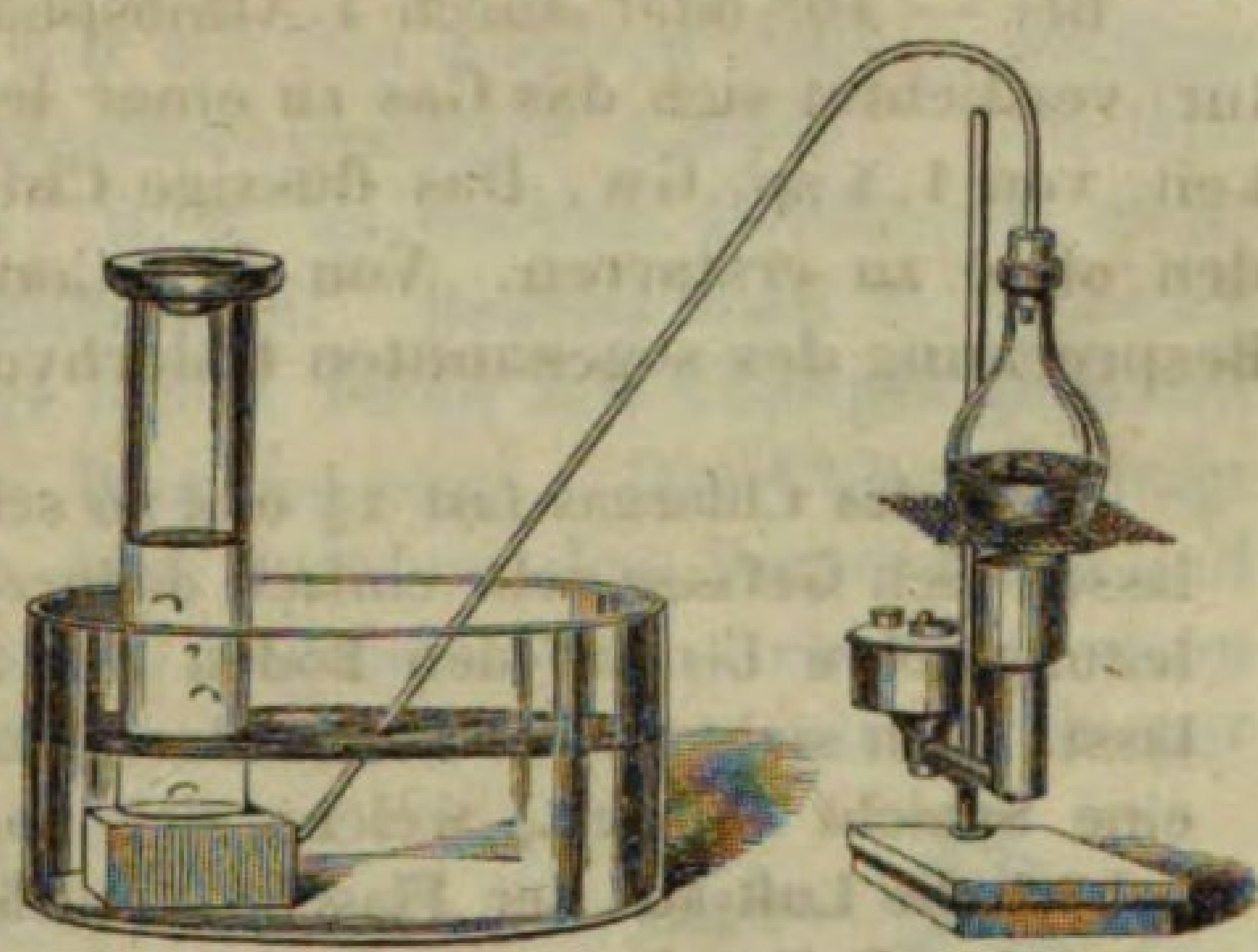


Fig. 13.

Das Hydriumchlorür wird stets durch Wechselwirkung von Hydriumsulfat und Natriumchlorür, Na Cl, (Kochsalz) erhalten. Den Process versinnlicht folgendes Schema: H_2SO_4 u. 2 Na Cl* geben Na_2SO_4 u. 2 H Cl, d. h. aus 1 Mgt. Hydriumsulfat und 2 Mgtn. Natriumchlorür entstehen 1 Mgt. Natriumsulfat und 2 Mgte. Hydriumchlorür. Bringt man daher in das Glaskölbchen ein Gemenge von Natriumchlorür und Manganmonoxyd und übergiesst diess im geeigneten Verhältniss mit Hydriumsulfat,** so entwickelt sich

* Die Zahl vor der Formel bezieht sich stets auf alle Zeichen derselben, der Index nur auf das Zeichen, welchem er direct angehängt ist.

** Bei der Darstellung von Chlor nimmt man am Besten 1 Gwth. Kochsalz, 1 Gwth. gepulverten Braunstein und 2 Gwthe. Schwefelsäure, welche mit 2 Gwth. Wasser verdünnt werden. (Man darf diese Flüssigkeit erst dann auf das Gemenge von Kochsalz und Braunstein giessen, wenn sie sich abgekühlt hat).

sogleich Chlor und zurück bleibt Natriumsulfat und Mangansulfat. Das Endresultat dieser chemischen Reaction versinnlicht folgendes Schema:

$$2\,NaCl \text{ u. } 2\,MnO \text{ u. } 2\,H_2SO_4 \text{ geben } Na_2SO_4 \text{ u. } Mn_2SO_4 \text{ u. } 2\,H_2O \text{ u. } 2\,Cl.$$

Würde man statt mit Natriumchlorür das Manganmonoxyd mit Manganchlorür mengen und diess Gemenge mit Hydriumsulfat übergiessen, so hätte man eine ganz ähnliche Reaction; sie ergiebt sich aus folgendem Schema:

$$MnCl \text{ u. } MnO \text{ u. } H_2SO_4 \text{ geben } Mn_2SO_4 \text{ u. } H_2O \text{ u. } Cl.$$

Physik. Eigenschaften.

Physk. Eigenschaften: Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und von gelbgrüner Farbe. Seine Dichtigkeit ist 35,5. — Durch den directen Versuch wurde sein specifisches Gewicht auf atmosphärische Luft = 1 bezogen als 2,47 gefunden. Daraus berechnet es sich auf Wasserstoff = 1 als 35,7. Diese Zahl stimmt so nahe mit dem Mgt. des Chlors = 35,5* überein, dass in Anbetracht der bei specifischen Gewichtsbestimmungen unvermeidlichen Beobachtungsfehler 35,5 als das wahre specifische Gewicht zu betrachten ist.

Bei — 40^0 oder durch 4 Atmosphären Druck (bei gewöhnlicher Temperatur) verdichtet sich das Gas zu einer leicht beweglichen dunkelgelben Flüssigkeit, von 1,3 sp. Gw. Das flüssige Chlor kann bis zu — 110^0 abgekühlt werden ohne zu erstarren. Von der Condensation wird weiter unten bei der Besprechung des sogenannten Chlorhydrats gehandelt werden.

Da das Chlorgas fast $2\frac{1}{2}$ mal so schwer ist, als die atmosphärische Luft, so lassen sich Gefässe sehr einfach dadurch mit Chlorgas füllen, dass man die Gasleitungsröhre bis auf den Boden der aufrecht stehenden Gefässe hinab reichen lässt. Man sieht an der Farbe des Chlors, wie sich dasselbe auf dem Boden als eine Schicht ablagert, welche sich nach und nach vermehrt und so die atmosphärische Luft aus der Flasche verdrängt. Während des Einleitens des Gases wird das Gefäss lose mit Papier oder dergleichen bedeckt. Ist das Gefäss auf diese Weise mit Gas gefüllt, so senkt man dasselbe, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, langsam nieder, damit der Raum, welchen die Gasleitungsröhre einnahm, durch Chlorgas ersetzt wird; denn würde man die Gasleitungsröhre ohne Weiteres aus der Flasche herausziehen, so würde ein gleiches Volum Luft eindringen. — Entwickelt man das Chlor aus dem oben in der Anmerkung angegebenen Gemenge von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure, so ist es für die meisten Fälle trocken genug; soll aber das Chlor ganz trocken sein, so lässt man es vor dem Eintritt in die Flasche durch eine Chlorcalciumröhre oder durch eine Schwefelsäure enthaltende Trockenflasche gehen, wodurch der aus der Entwicklungsflasche mit weggeführte Wasserdampf zurückgehalten wird.

Füllt man auf diese Weise einen Cylinder ganz mit Chlorgas und stellt auf seinen Rand einen luftenthaltenden Cylinder von gleichem Durchmesser umgekehrt auf, so sieht man, dass sich das Chlor lange Zeit in dem untern Cylinder hält, ohne sich, seiner Schwere wegen, mit der im obern Cylinder enthaltenen Luft zu mengen. Die Vermengung erfolgt aber sogleich, wenn man die beiden Cylinder, ohne ihre Ränder von einander zu entfernen, umkehrt, so dass das Chlor nach oben kommt und man kann nun leicht bemerken, wie sich das schwere Chlorgas aus dem obern in den untern Cylinder herab begiebt.

* Ueber die Bestimmung des Mischungsgewichts des Chlors siehe unter Kaliumchlorat.

Chem. Eigenschaften: Das Chlor hat einen eigenthümlichen, höchst durchdringenden, erstickenden Geruch, und wirkt auf die Athmungsorgane in hohem Grade nachtheilig.* Chem. Eigenschaften.

Das Chlor vereinigt sich mit allen Elementen, Sauerstoff und Stickstoff ausgenommen, direct; und meistens geht die Vereinigung unter Feuererscheinung vor sich. Besonders ausgezeichnet ist das Verhalten des Chlors zu den elektropositiven Elementen oder den Metallen Wirft man z. B. kleine, lose zusammengedrückte Ballen von unächtem Blattgold in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so geht die Vereinigung unter lebhafter Feuererscheinung vor sich.** Auf ähnliche Weise kann man auch dünne Metalldrähte in Chlorgas verbrennen. Man dreht einige dünne Eisen- oder Kupferdrähte lose zusammen, befestigt an ihrem untern Ende eine kleine Kugel von Blattgold und führt das Ganze so in den Cylinder ein. Das Blattgold verbrennt zuerst und erhitzt dann den Draht so weit, dass auch er sich entzündet und unter Erglühen zu Chlormetall verbrennt.

Das Chlor vereinigt sich aber nicht nur mit den Metallen direct, sondern auch mit einer grossen Anzahl der zusammengesetzten Körper. Zuweilen findet hierbei zugleich Zersetzung statt, d. h. es werden gleichzeitig einer oder mehrere ihrer Bestandtheile abgeschieden. Benetzt man z. B. einen Papierstreifen mit Terpentinöl und bringt ihn in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so findet sogleich eine heftige Reaction statt. Das Chlor vereinigt sich unter starker Hitzeentwicklung mit dem Hydrium des Terpentinöls und der Kohlenstoff wird in glühendem Zustand abgeschieden. Aehnlich, wenn auch nicht immer so heftig, wirkt das Chlor fast auf alle organische Körper ein. Bringt man Blumen und Blätter in einen mit Chlosgas gefüllten Cylinder, wie es Figur 14 zeigt, so verlieren sie nach kurzer Zeit ihre Farbe, sie werden gebleicht und nach 24 Stunden sind sie fast völlig zerstört. Wie die Farben der Blumen, so werden alle organischen Farbstoffe durch Chlorgas zerstört. Schüttelt man z. B. eine Lösung von Indigo, dem beständigsten organischen Farbstoff, mit Chlor, so wird sie fast augenblicklich entfärbt. Wird mit Tinte beschriebenes Papier in Chlorgas gebracht, so verschwindet die Schrift in kurzer Zeit. Mit Lackmus gebläutes Papier wird sogleich dadurch gebleicht. Auf dieser Eigenschaft, die Farbstoffe zu zerstören, beruht die wichtige Anwendung des Chlors in der Bleicherei, wovon weiter unten Näheres. Ausserdem dient das Chlor noch zur Zerstörung von Riechstoffen, Miasmen und Contagien.



Fig. 14.

Chlorwasser. Leitet man Chlorgas in Wasser, so wird ein Theil davon zurückgehalten, absorbirt, und das Wasser nimmt dadurch die Farbe des Chlorwasser.

* Hat man etwas zu viel Chlorgas eingeathmet, so leistet das Einathmen von Alkohol oder von Aetherdämpfen sehr gute Dienste.

** Durch die dabei entwickelte Hitze springt sehr oft der Fuss des Cylinders ab. Es ist daher rathsam, den Boden des Cylinders gegen 10 C.M. hoch mit Sand zu bedecken.

Chlors an. Bei 11° nimmt 1 Volum Wasser ungefähr sein dreifaches Volum an Chlorgas auf. (Es handelt sich hier nicht um eine chemische Verbindung, sondern das Chlor ist nur im Wasser gelöst). — Man leitet das Chlorgas entweder auf den Boden einer mit reinem Wasser gefüllten Flasche so lange, bis dasselbe stark gelbgrün gefärbt ist; oder man leitet das Chlor in eine mit Wasser gefüllte umgekehrt auf einem Strohkranz stehende Retorte, Figur 15. Hat sich so viel Chlorgas im Bauche der Retorte angesammelt, dass das Wasser bis an die Mündung des Halses gestiegen ist, so wird das Einleiten unterbrochen, die Retorte gehörig geschüttelt, bis das Chlor absorbirt ist und dann diese Operation so lange wiederholt, bis durchaus kein Chlorgas mehr aufgenommen wird.



Fig. 15.

Eine solche Lösung führt den Namen **Chlorwasser**, **aqua chlorata**, und hat dieselben chemischen Eigenschaften, wie das Chlorgas. Sie findet zuweilen in der Medicin, sehr häufig in den Laboratorien Anwendung.

Das Chlorwasser kann nur im Dunkeln unverändert aufbewahrt werden. Setzt man es dem Lichte und besonders den directen Sonnenstrahlen aus, so wird es sehr bald entfärbt. Das Chlor vereinigt sich mit dem Hydrium des Wassers zu Hydriumchlorür, und der Sauerstoff wird dadurch abgeschieden. Um diess zu zeigen, kann man sich des Figur 16 abgebildeten Apparates bedienen. Man füllt den Glaskolben anfangs ganz mit gesättigtem Chlorwasser an, und stellt ihn umgekehrt in ein mit Kochsalzlösung gefülltes Gefäss. Während nun das Sonnenlicht auf das Chlorwasser einwirkt, sieht man im Innern Gasbläschen auftreten, die empor steigen und sich als farbloses Gas ansammeln. Nach mehreren Stunden ist das Wasser vollkommen entfärbt und das Gas, welches sich im obern Theile des Kolbens angesammelt hat, erweist sich bei der Prüfung mit dem glimmenden Span als reiner Sauerstoff.

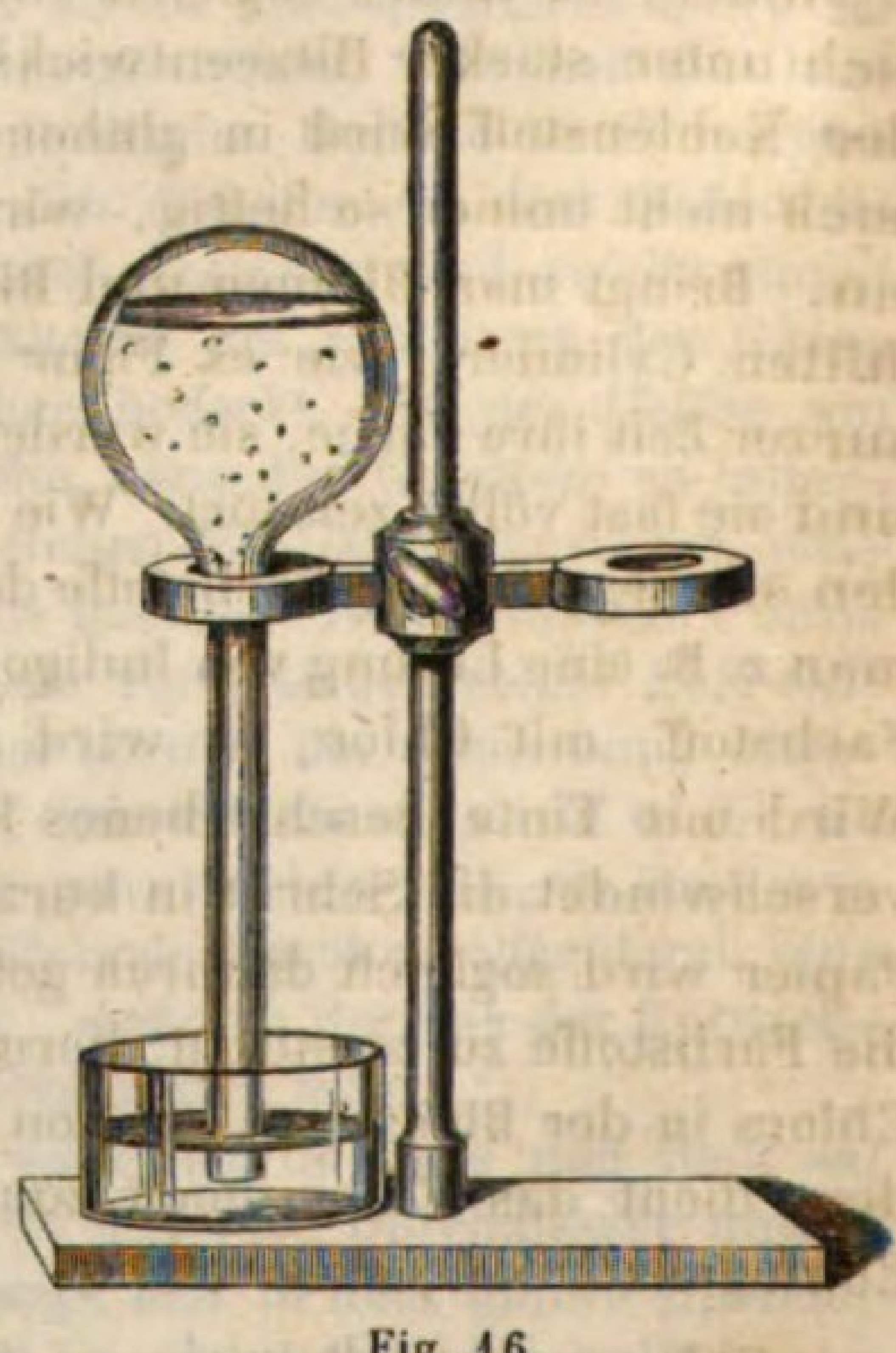


Fig. 16.

Das Chlor vermag also das Wasser nicht direct zu zersetzen, sondern die Reaction wird erst durch die Einwirkung des Lichts eingeleitet. Ausser Wärme und Elektricität haben wir hier somit ein drittes Agens kennen gelernt, durch welches chemische Processe eingeleitet werden können.

Verhalten des Chlors zum Hydrium und den elektropositiven Elementen überhaupt.

Hydriumgas und Chlorgas lassen sich, ohne dass sogleich Vereinigung erfolgt, nur im Dunkeln mit einander mischen. Wird das Gemisch den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, oder wird es mit einem brennenden Körper berührt, so vereinigen sich die beiden Gase unter heftiger Explosion mit einander. Setzt man aber das Gemenge von Chlorgas dem zerstreuten Sonnenlicht aus, so erfolgt die Vereinigung nicht plötzlich, sondern nur nach und nach; und es lässt sich dabei leicht nachweisen, dass sich mit 1 Vol. Hydriumgas genau 1 Vol. Chlorgas vereinigt, sowie dass das entstandene Hydriumchlorürgas genau 2 Volume misst, d. h. dass sich das Chlor und Hydrium zu gleichen Volumen ohne Condensation vereinigen.

Um die Vereinigung des Chlorgases und Hydriumgases durch das directe Sonnenlicht zu zeigen, verfährt man wie folgt. Man füllt, am Besten im Dunkeln bei Kerzenlicht, eine Glasflasche über warmem Salzwasser zur Hälfte mit Chlorgas, lässt das gleiche Volum Hydriumgas dazu treten und verschliesst dann die Flasche durch einen guten Kork. Wirft man nun die so gefüllte Flasche von einem schattigen Ort aus in einem hohen Bogen in's directe Sonnenlicht, so explodirt der Inhalt unter Vereinigung zu Salzsäure, wodurch die Flasche mit grosser Gewalt zerschmettert wird. Sicherer ist es aber, den Versuch wie folgt anzustellen. Man bindet an den Hals der gefüllten Flasche einen langen Bindfaden, stellt die Flasche in eine tiefe Kapsel aus Pappe, bedeckt diese mit einem Tuch oder dergleichen und bringt das Ganze in's directe Sonnenlicht. Man trifft nun die Anordnung so, dass man von der Ferne aus die Flasche mittels des Bindfadens aus der Pappkapsel emporziehen kann, worauf im Augenblick, wo sie von den directen Sonnenstrahlen getroffen wird, die Explosion erfolgt. Es muss hier bemerkt werden, dass das Chlorgas, welches man mit dem Hydriumgas vermengen will, vor der Vermengung nicht von dem directen Sonnenlicht beschienen werden darf. Solches Chlorgas vereinigt sich schon im zerstreuten Sonnenlicht, wenn dasselbe z. B. von einer hellen Wand reflectirt wird, unter Explosion mit dem Hydrium.

Es wurde oben erwähnt, dass ausser durch Licht die Vereinigung von Chlor und Hydrium noch durch Wärme bewirkt wird. Um diess zu zeigen füllt man einen kleinen starken Glascylinder wie oben die Flasche mit dem Gemenge von Chlor und Hydrium und verschliesst ihn mit einem Kork. Bringt man dann, während dieser Kork wieder entfernt wird, an die Oeffnung des Cylinders einen brennenden Span, so vereinigen sich die beiden Gase unter starkem Knall zu Hydriumchlorürgas. (Der Sicherheit wegen ist es räthlich, den Glascylinder vor der Explosion mit einem Tuch zu umwickeln).

Wir haben oben gesehen, dass wenn man durch eine Röhre ausströmendes Hydriumgas entzündet, dasselbe mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbrennt. Führt man eine solche Hydriumgasflamme, wie es Figur 17 zeigt, in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche ein, so fährt das Hydriumgas zu brennen fort, indem es sich nun mit dem Chlor unter blassblauer Flamme zu Hydriumchlorür verbindet. Ebenso fährt ein an einem umgebogenen Draht befestigtes

brennendes Wachslicht zu brennen fort, wenn es in ein mit Chlorgas gefülltes Gefäss eingeführt wird. Das Chlor vereinigt sich mit dem Wasserstoff der verbrennenden Gase und der Kohlenstoff wird unter starkem Russen abgeschieden.

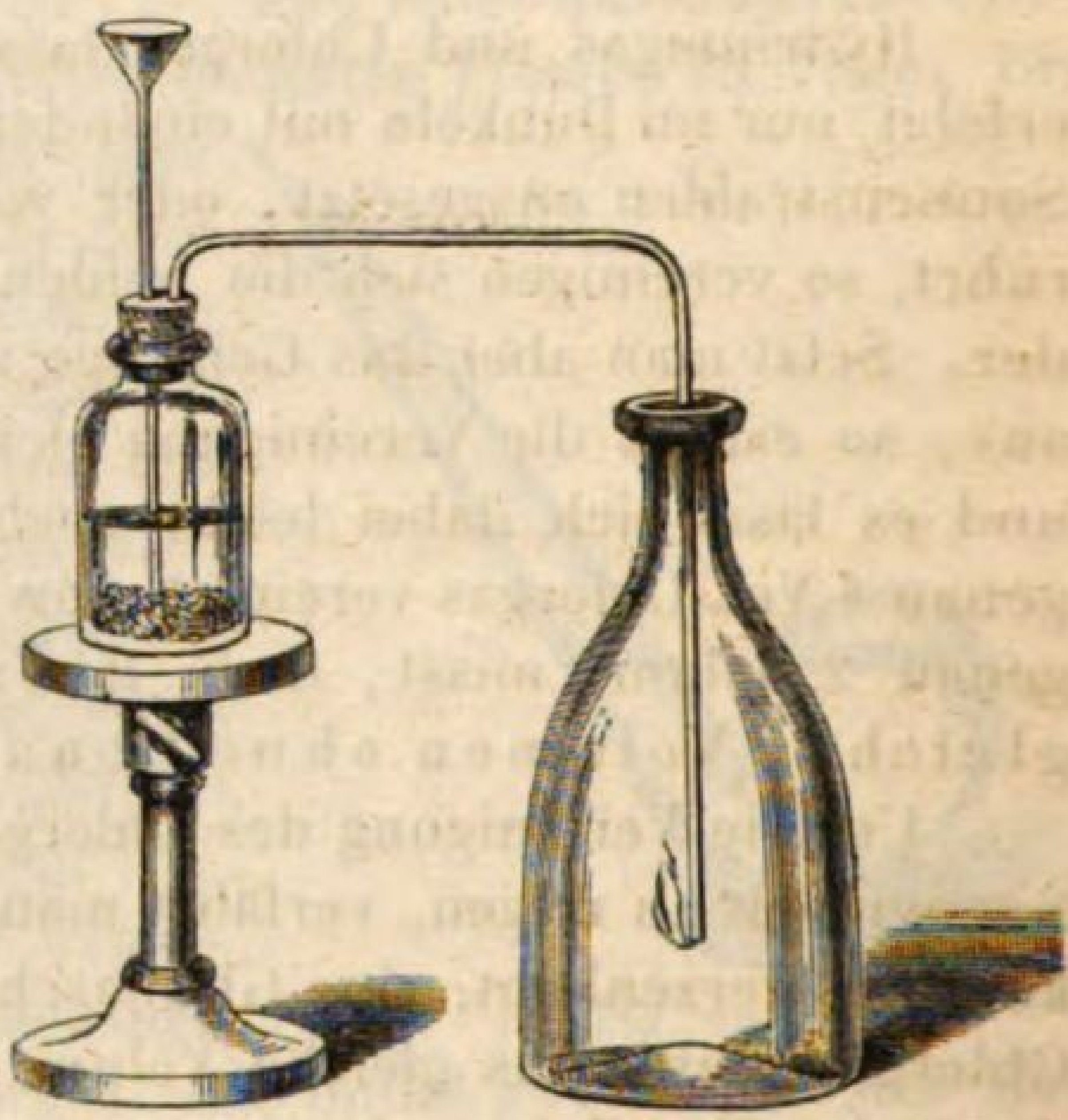


Fig. 17.

Wir haben gesehen, dass das Chlor manchen hydriumhaltigen Körpern das Hydrium entzieht; umgekehrt bildet sich aber auch zuweilen, wenn Hydrium mit chlorhaltigen Verbindungen in Wechselwirkung tritt, Hydriumchlorür unter Abscheidung der übrigen Bestandtheile der Chlorverbindung. Leitet man z. B. über schmelzendes Silberchlorür AgCl (eine Verbindung von 1 Mgt. Silber Ag und 1 Mgt. Chlor) Hydriumgas, so hinterbleibt metallisches Silber und Hydriumchlorür entweicht wie folgendes Schema zeigt:

AgCl u. H giebt Ag u. HCl.

Auf keine der bisher besprochenen Entstehungsweisen lässt sich jedoch aus praktischen Rücksichten eine Methode zur Darstellung des Hydriumchlorürs gründen.

Darstellung. **Darstellung des Hydriumchlorürs:** In jeder beliebigen Menge und sehr einfach erhält man diesen wichtigen Körper durch die Wechselwirkung von Kochsalz (Natriumchlorür, NaCl) und Schwefelsäure (Hydriumsulfat H_2SO_4). Das Natrium des Kochsalzes deplacirt das Hydrium des Hydriumsulfats, indem sich Natriumsulfat bildet und das frei werdende Hydrium und Chlor vereinigen sich zu Hydriumchlorür. Die Reaction ergiebt sich aus folgendem Schema: H_2SO_4 u. 2 NaCl geben Na_2SO_4 u. 2 HCl (d. h. 1 Mgt. Hydriumsulfat und 2 Mgte. Natriumchlorür geben 1 Mgt. Natriumsulfat und 2 Mgte. Hydriumchlorür).

Man giebt ähnlich, wie bei der Darstellung des Chlors, das Kochsalz in einen Glaskolben, setzt einen doppelt durchbohrten Kork mit Gasleitungsrohr und Trichterröhre auf, und fügt durch letztere das Hydriumsulfat zu. Es beginnt sogleich die Entwicklung des Hydriumchlorürgases, mit welchem sich auf ganz dieselbe Weise wie mit Chlorgas Gefässe dadurch füllen lassen, dass man die Gasleitungsröhre bis auf den Boden derselben reichen lässt.

Hydriumchlorür, HCl = 36,5. (Die atomistische Formel stimmt mit der Polarformel überein). Syn. Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, Acidum muriaticum.

Geschichte. **Geschichte:** Diese höchst wichtige Verbindung war in wässriger Lösung schon lange bekannt. Im Jahre 1774 wurde sie als Gas von *Priestley* über Quecksilber aufgefangen, aber ihre eigentliche Zusammensetzung wurde erst 1810 von *Davy* dargethan.

Da das Gas von Wasser in grosser Menge absorbirt wird, so muss es über Quecksilber aufgefangen werden. Es dient hierzu der kleine Figur 18 abgebildete Apparat. In das Kölbchen bringt man etwas Kochsalz, übergiesst es mit Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{4}$ ihres Volums Wasser verdünnt ist, und setzt sogleich die Gasleitungsröhre auf. Wenn man annehmen kann, dass die Luft aus dem Kölbchen durch das sich entwickelnde Hydriumchlorürgas verdrängt ist, bringt man die Mündung der Gasleitungsröhre unter die mit Quecksilber gefüllte Glasröhre.

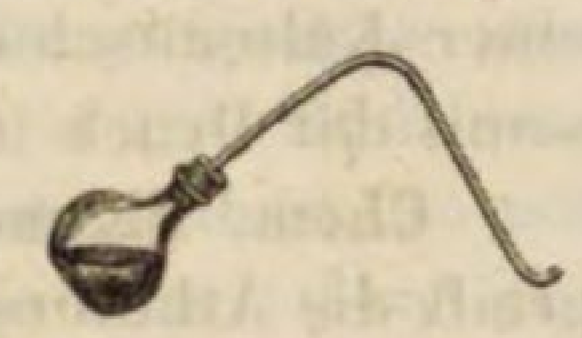


Fig. 18.

Physk. Eigenschaften: Das Hydriumchlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Seine Dichtigkeit ist 18,25; denn da 1 Vol. Hydriumgas = 1 und 1 Vol. Chlorgas = 35,5 genau 2 Volume Hydriumchlorgas = 35,5 + 1 geben, so ist das Gewicht eines Volums = $\frac{35,5 + 1}{2}$ = 18,25. — Daraus folgt, dass das sp. Gw. auf Luft = 1 bezogen 1,262 ist. (Durch den directen Versuch wurde es als 1,247 gefunden). — Bei ungefähr 40 Atmosphären Druck oder einer Temperatur von — 80° verdichtet sich das Hydriumchlorürgas zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit. — Die Condensation wird durch die von *Faraday* eingeführte Methode bewirkt. Eine Gasröhre von 5—7 C. M. im Caliber und aus dickem Glase wird an dem einen Ende zugeschmolzen und so gebogen, wie es Figur 19 zeigt. Das offene Ende wird durch Ausziehen

Physik. Eigenschaften.

Faraday's Condensationsmethode.

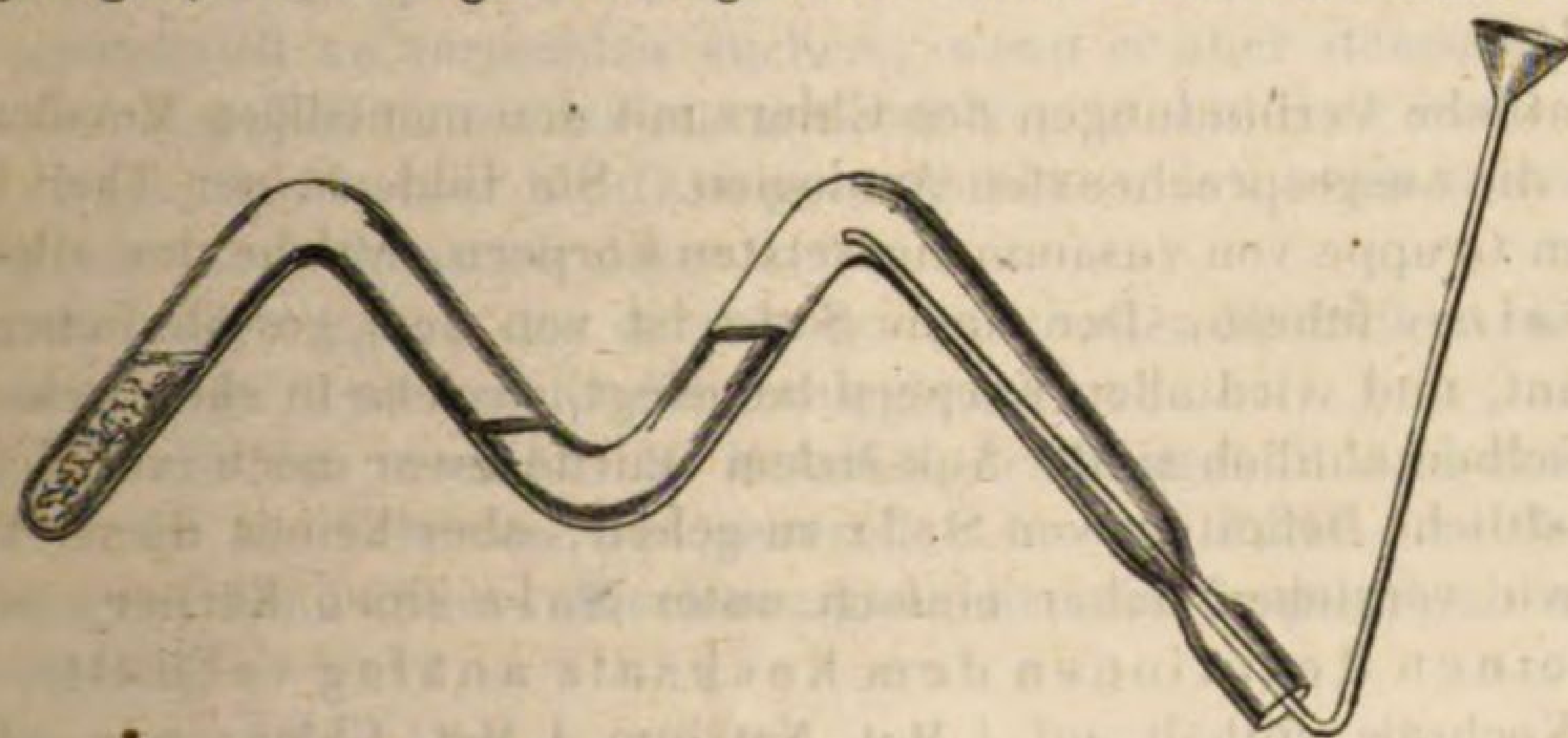


Fig. 19.

theilweise verengert. In das zugeschmolzene Ende giebt man gröblich gepulvertes vollständig entwässertes Chlornatrium und bringt dann mittels einer umgebogenen Trichterröhre, wie diess die Figur zeigt, in die mittlere Beugung concentrirte Schwefelsäure. Nachdem die Trichterröhre, ohne dass die Glaswand mit Schwefelsäure benetzt wurde, entfernt worden ist, wird die Röhre ohne sie aus ihrer horizontalen Lage zu bringen, bei der durchs Ausziehen schon verengten Stelle völlig zugeschmolzen. Man lässt nun durch geeignetes Neigen der Röhre die Schwefelsäure ganz langsam zu dem Chlornatrium fliessen. Das Hydriumchlorürgas, welches sich nun entwickelt, kann nicht entweichen, und muss sich daher zuletzt durch seinen eigenen Druck condensiren. Derartige Röhren halten einen Druck von 40 Atmosphären sehr gut aus; allein durch die bei der chemischen Reaction erzeugte Wärme ist der Druck in der Röhre um vieles grösser als der Condensirbarkeit des Gases an sich entspricht.

Es ist daher wegen des möglichen Zerspringens der Röhre einige Vorsicht nöthig, und sehr rathsam, gleich von Anfang an das leere Ende der Röhre mit einer Kältemischung zu umgeben, damit die Condensation begünstigt und somit der Druck in der Röhre möglichst verringert wird.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften: Das Gas hat einen stechenden sauern Geruch, greift die Athmungsorgane stark an, ist aber weniger schädlich als das Chlorgas. Kommt es mit der Luft in Berührung, so bilden sich weisse Nebel, indem sich das Hydriumchlorürgas mit dem Wasserdampf der Luft vereinigt und sich zu einer weniger leicht flüchtigen Flüssigkeit verdichtet. Lackmuspapier wird dadurch geröthet und nicht wie durch Chlorgas gebleicht. In der Hitze ist das Gas für sich unveränderlich, wird es aber mit Sauerstoffgas durch eine glühende Röhre geleitet, so bildet sich Wasser und Chlorgas. Wir werden weiter unten, bei der Betrachtung des Verhaltens des Sauerstoffs zum Chlor, hierauf zurückkommen.

Tritt Hydriumchlorür mit einem der elektropositiveren Metalle, wie Natrium, Eisen, Zink in Wechselwirkung, so entsteht, indem das elektronegativere Hydrium deplacirt wird und gasförmig entweicht, das entsprechende Metallchlorür: HCl u. Zn giebt $ZnCl$ u. H. — Kupfer, Blei, Quecksilber sind schon zu elektronegativ; durch diese Metalle wird daher Hydrium auch nicht aus seinem Chlorür abgeschieden. (Auf diesem Verhalten beruht einer der Gründe, wesshalb wir in der elektrochemischen Reihe das Hydrium in die Nähe des Zinks stellen).

Sämmtliche Verbindungen des Chlors mit den monodigen Metallen zeigen unter sich die ausgesprochensten Analogien. Sie bilden einen Theil derjenigen grossen Gruppe von zusammengesetzten Körpern, welche den allgemeinen Namen »Salze« führen. Der Name Salz ist von dem gewöhnlichen Kochsalz entlehnt, und wird allen Körpern beigelegt, welche in chemischer Beziehung demselben ähnlich sind. Ausserdem wurde zwar noch versucht, eine wissenschaftliche Definition von Salz zu geben, aber keiner dieser Versuche glückte; wir verstehen daher einfach unter Salz einen Körper, welcher sich in seinen Reactionen dem Kochsalz analog verhält.

Salz.

Das Kochsalz enthält auf 1 Mgt. Natrium 1 Mgt. Chlor; wir geben ihm daher die Formel $NaCl$ und den wissenschaftlichen Namen Natriumchlorür.

Alle chlorhaltigen Salze, deren Zusammensetzung durch eine ähnliche Formel gegebenwird, welche also auf 1 Mischungsgewicht* irgend eines Metalls 1 Mgt. Chlor enthalten, nennen wir »Chlorüre.« Es entspricht ihnen die generelle Formel $MeCl$, worin Me ein Mischungsgewicht irgend eines Metalls bedeutet: Natriumchlorür $NaCl$, Hydriumchlorür HCl.

Chlorür.

Die meisten in Wasser löslichen Salze des Hydriums besitzen einen sauern Geschmack und es ist diess die Eigenschaft, auf welche sich die Namen Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure beziehen. Ausser dem sauern Geschmack haben die meisten Hydriumsalze noch die Eigenschaft, einen gewissen blauen Farbstoff, das Lackmus, zu röthen. Nach diesen Eigenschaften hat man die Hydriumsalze als eine besondere Klasse von Körpern be-

* 1 Mischungsgewicht oder Aequivalent siehe unter Aluminium.

trachtet und ihnen den generellen Namen »Säure« gegeben. Aber abgesehen davon, dass dieser Name schon deshalb keine wissenschaftliche Bedeutung haben kann, weil er sich bloss auf das Verhalten dieser Körpergruppe zum Geschmacksorgan bezieht, muss bemerkt werden, dass es sehr viele Hydriumsalze giebt, welche nicht sauer schmecken und Lackmus nicht röthen, so wie umgekehrt, dass es sehr viele Salze giebt, welche sauer schmecken und Lackmus röthen, ohne Säuren zu sein. Alle Salze, welche ein elektronegativeres Metall enthalten, als das Mangan (Aluminium etc. mit eingerechnet) röthen Lackmus. Es verhalten sich also in dieser Beziehung die Salze des Eisens, Zinks, Kupfers, Silbers etc. wie Säuren. — Die Confusion, welche der Ausdruck Säure veranlasst, wird aber noch dadurch vermehrt, dass man mit demselben auch eine Körpergruppe bezeichnet, welche mit den eigentlich sauerschmeckenden Verbindungen, mit denjenigen also, welche der Gruppe den Namen gegeben haben, nicht die geringsten Analogien gemein hat. (Siehe Oxyde). — Das Schlimmste jedoch ist, dass man die unter dem Namen »Säure« begriffenen Körper als in ihrem chemischen Charakter von den Salzen vollständig verschieden betrachtet. Hierzu ist aber nicht der geringste Grund vorhanden und es wird sich zeigen, dass diese irrige Auffassung nur dadurch entstand, dass man sich durch den gasförmigen Zustand des Hydriums verleiten liess, dieses Element als von den Metallen gänzlich verschieden zu betrachten. Wir werden daher in der Folge den Ausdruck Säure so viel als möglich zu vermeiden suchen; wenn er aber dennoch in Anwendung kommt, so darf damit nie ein anderer Begriff als der eines Salzes, in welchem als Metall Hydrium enthalten ist, verbunden werden. Säure.

Wir verstehen demnach unter:

Salz einen Körper, der in seinem chemischen Verhalten mit dem Natriumchlorür oder Hydriumchlorür Analogien zeigt; unter

Säure ein Salz, welches als Metall Hydrium enthält und unter einem

Chlorür ein Salz von der generellen Formel Me Cl, welches also auf 1 Mischungsgewicht Chlor 1 Mischungsgewicht oder Aequivalent irgend eines Metalls enthält.

Verhalten des Hydriumchlorürs zum Wasser.

Wässeriges Hydriumchlorür, gewöhnlich **Salzsäure** genannt. Hydriumchlorür und Wasser vereinigen sich mit grosser Heftigkeit. Bringt man zu dem über Quecksilber aufgefangenem Gase (siehe oben) etwas Wasser, so wird das Hydriumchlorür augenblicklich von dem Wasser aufgenommen und das Quecksilber steigt mit grosser Schnelligkeit in die Höhe. (Das Wasser bringt man auf folgende Weise in die Glasröhre. Man füllt ein Röhrchen mit Wasser, verschliesst dasselbe mit dem Finger, kehrt die Oeffnung nach unten, bringt sie unter das Niveau des Quecksilbers, öffnet und lässt nun das Wasser, indem man die Mündung des mit Wasser gefüllten Röhrchens unter die des mit Hydriumchlorürgas gefüllten Cylinders bringt, durch Neigen des Röhrchens zu dem Hydriumchlorür treten. Es ist nöthig, den Cylinder sehr fest zu halten, und zwar so, dass er nirgends mit den Wänden der Quecksilberwanne in Berührung kommt, weil er sonst durch den die Absorption begleitenden Stoss

unfehlbar zerbrechen würde). Bringt man statt des Wassers ein Stückchen Eis zum Hydriumchlorürgas, so erfolgt ebenfalls Absorption und zwar unter Schmelzen des Eises.

In grösserem Maassstabe lässt sich die energische Absorption auf folgende Weise zeigen. Man füllt einen langhalsigen Glaskolben mit trockenem Hydriumchlorürgas dadurch, dass man durch eine Glasröhre so lange das Gas einleitet, bis alle atmosphärische Luft verdrängt ist, und verschliesst ihn dann mittels eines Korks. Man bringt nun die Mündung des Kolbenhalses unter das Niveau der pneumatischen Wanne und entfernt den Kork. Das Wasser steigt nun rasch in dem Kolbenhals empor und stürzt, wenn es in der Wölbung des Kolbens angelangt und somit die Absorption, durch die grosse Wasserfläche, welche nun dem Gas dargeboten wird, um so rascher vor sich geht, mit so grosser Gewalt in den Kolben, dass er häufig dadurch zertrümmert wird. (Statt des langhalsigen Glaskolbens kann man sich auch einer gewöhnlichen Wasserflasche bedienen. Man verschliesst den Hals derselben mittels eines durchbohrten Korkes, füllt sie durch diese Oeffnung mit Hydriumchlorürgas und verschliesst letztere durch einen kleinern Kork. Will man nun das Wasser in die Flasche eindringen lassen, so entfernt man nur den kleinen Kork. Würde man den Hals der Flasche ganz öffnen, so würde das Wasser mit allzugrosser Gewalt in dieselbe einstürzen, dadurch aber, dass es nur durch die kleine Oeffnung eindringen kann, wird die Heftigkeit der Reaction gemindert. Auch bei diesen Versuchen muss während des Eindringens des Wassers das Gefäss sehr fest gehalten werden, da die Absorption von einem Stoss begleitet ist.

Darstellung: Lässt man das Hydriumchlorürgas aus der Mündung einer Gasleitungsröhre in Wasser treten, so findet die Absorption, da jede eintretende Gasblase fast momentan vom Wasser aufgenommen wird, unter lebhaftem Geräusch statt. Um diess zu zeigen, kann man sich des Fig. 20 abgebildeten Apparats bedienen, welcher zugleich die Darstellung einer wässerigen Hydriumchlorürlösung in der einfachsten Form zeigt.

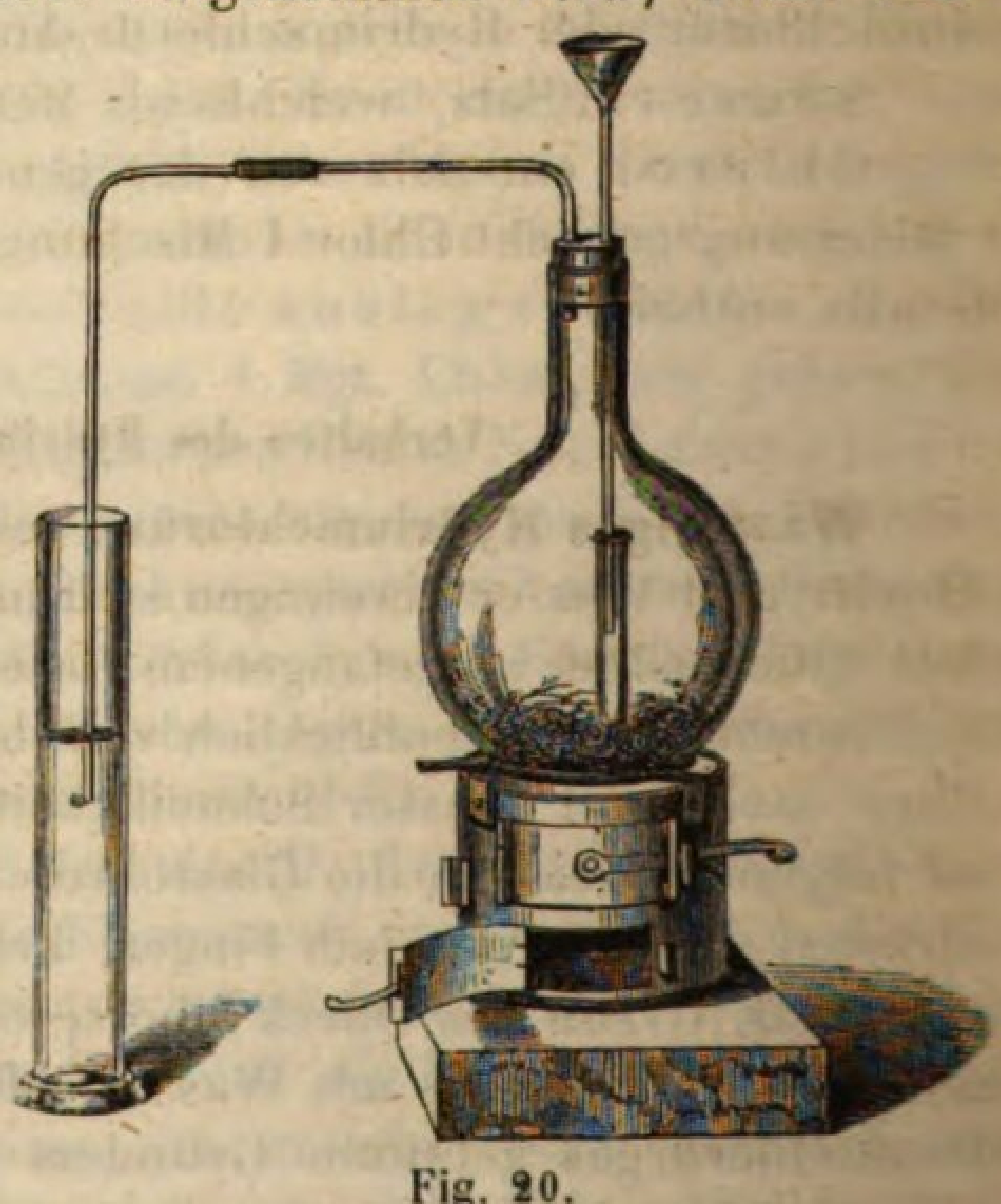


Fig. 20.

In dem geräumigen Glaskolben befindet sich eine Lage Kochsalz. Das Ende der Trichterröhre mündet nicht direct in das Innere des Kolbens, sondern in ein darin befindliches Proberöhrchen und die Mündung der Gasleitungsröhre reicht nur ein Weniges unter das Niveau des zur Absorption des Hydriumchlorürs bestimmten Wassers. Giesst man nun durch die Trichterröhre etwas Schwefelsäure ein, so dass sie aus dem Proberöhrchen überfliesst, so entsteht sogleich heftige Gasentwicklung, unter starkem Aufschäumen der Masse. Aus diesem Grund muss der Kolben sehr geräumig sein und darf

die Schwefelsäure nur nach und nach zugefügt werden. Hat man ungefähr das doppelte Gewicht des Kochsalzes Schwefelsäure eingegossen, so beginnt man den Kolben gelinde zu erwärmen und verstärkt später die Hitze, bis sich kein Gas mehr entwickelt und die Masse im Kolben ruhig fliesst; d. h. bis das Natriumchlorür vollständig in Natriumsulfat verwandelt ist. Das in's Wasser eintretende Gas wird mit grosser Energie vom Wasser absorbirt. Die Lösung des Hydriumchlorürs in Wasser ist specifisch schwerer als reines Wasser, und man kann an der verschiedenen Lichtbrechung der Lösung und des Wassers leicht sehen, wie erstere zu Boden sinkt. Im Verhältniss als das Gas vom Wasser absorbirt wird, erwärmt sich dasselbe, und nach Kurzem wird es so warm, dass man, wenn nicht zugleich viel Hydriumchlorür verdampfen soll, den Cylinder durch Einstellen in kaltes Wasser abkühlen muss. Lässt man den Kolben nach beendigter Gasentwicklung erkalten, so entsteht in ihm ein luftverdünnter Raum. Dasselbe wird der Fall sein, wenn man das Erwärmen unterbricht, bevor das Wasser im Cylinder vollständig mit Hydriumchlorür gesättigt ist; denn in diesem Falle wird das Gas schneller von dem Wasser absorbirt, als sich neues entwickelt; es würde daher in beiden Fällen die Flüssigkeit des Cylinders in der Gasleitungsröhre emporsteigen und endlich in das Innere des Kolbens fliessen. Wie aber durch den äussern Luftdruck die Flüssigkeit in die Gasleitungsröhre emporgedrückt wird, so wird die Flüssigkeit in der Trichterröhre herabgedrückt und so bald die Flüssigkeit in ihr so tief steht, dass durch dieselbe Luft eindringen kann, wird einer weiteren Verringerung des Drucks im Innern des Kolbens vorgebeugt. Die Flüssigkeit des Cylinders wird zwar immer noch in die Gasleitungsröhre eintreten, allein die Flüssigkeitssäule kann in ihr nur eine gewisse Höhe erreichen. Hätte die Flüssigkeit im Cylinder dasselbe specifische Gewicht wie die Schwefelsäure, so würde die Säule in der Gasleitungsröhre genau so hoch sein als das Niveau der Schwefelsäure in der Proberöhre höher steht als in der Eingussröhre. Dadurch also, dass man die Trichterröhre in der beschriebenen Weise in das Proberöhrchen ausmünden lässt, wirkt sie zugleich als Sicherheitsröhre gegen das Zurücksteigen der Hydriumchlorürlösung in den Entwicklungskolben. *

Will man eine ganz concentrirte reine Lösung von Hydriumchlorür darstellen, so wird der Apparat etwas abgeändert. Man leitet das Hydriumchlorürgas zuerst in ein kleines Fläschchen, welches schon eine Lösung von Hydriumchlorür oder auch bloss reines Wasser enthält, von da aus in eine grössere Flasche, welche reines Wasser enthält und von dieser wieder in ein kleineres Fläschchen mit reinem Wasser. Das Hydriumchlorürgas reisst nämlich stets Spuren Schwefelsäure mechanisch mit sich fort. Diese werden in den erstem Fläschchen zurück-

* Diese Art der Sicherheitsröhren empfiehlt sich in vieler Beziehung vor allen andern. Man hat nur darauf zu sehen, dass das Proberöhrchen nicht lothrecht unter die innere Mündung der Gasleitungsröhre zu stehen kommt. In dieser sammelt sich zuweilen Flüssigkeit an, und wenn ein Tropfen davon in die Schwefelsäure des Probirröhrchens fiele, so könnte durch die heftige Reaction die Schwefelsäure aus der Trichterröhre geschleudert werden. Diese Sicherheitsröhren sind besonders bei solchen Operationen bequem, wo es darauf ankommt, dass mit der eingegossenen Flüssigkeit nicht zugleich Luftblasen eindringen, so wie dann, wenn die Flüssigkeit sehr vorsichtig zugegossen werden muss.

gehalten. Ist die Flüssigkeit dieses Fläschchens ganz mit Hydriumchlorür gesättigt, so geht dasselbe in die zweite Flasche über und wird hier absorbirt. Da sich die Flüssigkeit stark erwärmt und dann weniger Gas absorbirt, so wird diese Flasche in kaltes Wasser gestellt. Ist die Flüssigkeit der zweiten Flasche nahezu mit dem Gas gesättigt, so beginnt ein Theil desselben unabsorbirt durch dieselbe zu gehen. Dieses unabsorbirte Hydriumgas zurückzuhalten, ist der Zweck des dritten kleinern mit Wasser gefüllten Fläschchens.

Die bei der Absorption des Hydriumchlorürs durch Wasser frei werdende Wärme rührt theils von der Aenderung des Aggregatzustandes des erstern her, (denn indem es von dem gasförmigen in den flüssigen Zustand übergeht, muss Wärme frei werden) theils rührt sie aber auch davon her, dass sich ein Theil des Wassers mit dem Hydriumchlorür chemisch verbindet.

Eigenschaften.

Eigenschaften: Bei 0^0 absorbirt Wasser das 500fache seines Volums Hydriumchlorürgas oder dem Gewichte nach ungefähr 40 Proc. Bei 10^0 nimmt 1 Volum Wasser 400 Volume Gas auf und nimmt $\frac{1}{3}$ seines Volums zu. Die concentrirteste Lösung enthält auf 1 Mgt. Hydriumchlorür ungefähr 3 Mgte. Wasser, wesshalb ihr die Formel $HCl + 3\,H_2O$* entspricht. Diese Lösung lässt schon bei gewöhnlicher Temperatur Hydriumchlorür abdunsten; und heisst desshalb rauchende Salzsäure. Unter — 30^0 abgekühlt erstarrt die Verbindung des Hydriumchlorürs mit Wasser zu einer butterähnlichen Masse.

Krystallisirtes Hydriumchlorür.

Beim Erwärmen beginnt sie sehr bald zu kochen, Gas abzugeben und ihr Siedepunkt steigt ununterbrochen bis auf 112^0, bei welcher Temperatur er constant ist. Diese Lösung oder ihr Destillat enthält nun nur noch 20 Proc. Hydriumchlorür gelöst, auf 1 Mgt. Hydriumchlorür ungefähr 8 Mgte. Wasser; ihre Zusammensetzung wird daher durch die Formel $HCl + 8\,H_2O$ ausgedrückt. Eine solche Salzsäure giebt an der Luft kein Gas ab, raucht nicht mehr.

Die Salzsäure des Handels enthält in der Regel 30 Proc. Hydriumchlorür und raucht deshalb noch stark beim Oeffnen der Gefässe.

Das wässerige Hydriumchlorür ist farblos. Ist es gefärbt, so rührt diess von Verunreinigungen her, gewöhnlich von einer Eisen-Chlorverbindung, häufig auch von etwas Chlor oder von theilweise durch das Hydriumchlorür zerstörten organischen Stoffen.

Gegen andere Stoffe verhält sich das wässerige Hydriumchlorür genau so wie das Gas. Die elektropositivern Metalle scheiden das Hydrium daraus ab, welches gasförmig entweicht, während das entsprechende Metallchlorür zurückbleibt und zwar ebenfalls in wässeriger Lösung, da alle Chlorüre dieser Metalle in Wasser sehr leicht löslich sind. Die Reaction geschieht nach dem Schema:

$$HCl \text{ u. } Me \text{ giebt } MeCl \text{ u. } H.$$

Die Chlorüre sind sämmtlich, bis auf die des Bleis, Quecksilbers und Silbers im Wasser leicht löslich. Das Silberchlorür AgCl ist in Wasser vollkommen unlöslich.

Die Chlorüre der Monode mit Ausnahme des des Kupfers werden durch Hitze nicht zersetzt. Die meisten derselben sind leicht flüchtig. — Sowohl in

* Magniumchlorür und Calciumchlorür vereinigen sich ebenfalls mit 3 Mgten. Wasser und obige Flüssigkeit ist daher als in seinem Krystallwasser geschmolzenes Hydriumchlorür zu betrachten.

wässeriger Lösung als im geschmolzenen Zustand werden sie durch den elektrischen Strom in Metall und Chlor zersetzt.

Anwendung. Das Hydriumchlorür ist sowohl für die Technik als für das Laboratorium ein äusserst wichtiger Körper; auch wird es als Arzneimittel gebraucht.

Das Hydriumchlorür wird bei der Sodafabrikation in ungeheuren Massen als Nebenproduct gewonnen und kommt deshalb zu sehr billigen Preisen im Handel vor. Es führt, weil es nicht ganz rein ist, den Namen »rohe Salzsäure.«

Brom.

Mgt: 80 = Br; Agt: 80 = [*Br*].

Das Brom ist ein dem Chlor in jeder Beziehung höchst ähnliches Element.

Vorkommen. Im freien Zustand kommt es nicht in der Natur vor, sondern immer in Verbindung mit andern Elementen und zwar stets als Begleiter des Chlors. Es gehört wie das Chlor zu den sehr verbreiteten Elementen, aber überall wo es auch angetroffen wird, findet es sich in verhältnissmässig nur höchst geringen Mengen, so dass es in dieser Beziehung zu den sehr seltenen Stoffen gehört.

In Verbindung mit Natrium findet es sich im Meerwasser, in den Salzsoolen, in manchem Mineralwasser, in verhältnissmässig grösster Menge im Wasser des todten Meeres; ferner kommt es vor in den Seepflanzen und Seethieren.

Geschichte. Dieses Element wurde erst im Jahre 1826 von *Balard* entdeckt und erhielt wegen seines unerträglichen Geruchs den Namen Brom, von *βρῶμος*, Gestank.

Darstellung. Das Brom wird stets aus den Mutterlaugen gewisser Salinen gewonnen. Das Natriumbromür ist nämlich in Wasser sehr leicht löslich und bleibt daher nach dem Abdampfen der Soolen und dem Auskrystallisiren des Natriumchlorürs in der Mutterlauge gelöst. Diese wird mit Braunstein und Schwefelsäure in Destillirapparaten erhitzt. Das Brom entweicht als Gas und wird in wohl abgekühlten Vorlagen als Flüssigkeit aufgefangen. Der dabei stattfindende Process ist genau derselbe, wie wir ihn bei der Bereitung des Chlors aus Natriumchlorür, Manganmonoxyd und Hydriumsulfat ausführlich besprochen haben: $2\,Na\,Br$ u. $2\,Mn\,O$ u. $2\,H_2\,S\,O_4$ geben $Na_2\,S\,O_4$ u. $Mn_2\,S\,O_4$ u. $2\,H_2\,O$ u. $2\,Br$.

Als Element findet das Brom keine Anwendung; einige Verbindungen desselben sind aber in neuerer Zeit durch ihre Verwendung in der Photographie von Wichtigkeit geworden.

Physikal. Eigenschaften: Das Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkel braunrothe in dickern Schichten fast schwarz erscheinende Flüssigkeit. Physik. Eigenschaften. Sein spec. Gew. beträgt 2,97. Bei — 7° erstarrt das Brom zu einer dunkel bleigrauen krystallinischen Masse. Es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark. Der Dampf hat eine rothgelbe Farbe. (Um diese zu zeigen, giebt man in einen sehr geräumigen Kolben einige Tropfen Brom und

verschliesst denselben durch einen durchbohrten Kork, in welchem eine lange Glasröhre steckt. Wird nun gelinde erwärmt, so erfüllt sich der Kolben bald mit Bromdampf. Die Luft entweicht durch die Glasröhre, der Bromdampf bleibt seiner Schwere wegen im Glaskolben und hält sich sehr lange in demselben).

Bei 63° beginnt das Brom zu sieden. Seine Gasdichte ist 80. Durch den directen Versuch wurde das specifische Gewicht auf atmosphärische Luft = 1 bezogen als 5,5 gefunden und auf Hydriumgas als Einheit bezogen, berechnet es sich daher als 78,9. Diese Zahl stimmt so nahe mit dem Mischungsgewicht des Broms = 80* überein, dass 80 als das wahre specifische Gewicht des Broms zu betrachten ist.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften: Der Geruch des Broms ist dem des Chlors ähnlich, aber noch unangenehmer; es schmeckt herbe und wirkt auf die Haut in hohem Grade ätzend. Schon sehr geringe Mengen greifen die Athmungsorgane stark an. Ueberhaupt verhält es sich gegen organische Stoffe genau wie das Chlor, indem sie durch Hydriumentziehung von ihm zerstört werden. Farbige Stoffe werden zuvor gebleicht. Stärkemehl wird schon durch sehr geringe Mengen Brom feuergelb gefärbt. (Auf diesem Verhalten beruht eine Erkennungsmethode des Broms).

Auch gegen Metalle verhält sich das Brom genau so wie das Chlor. Mit den meisten vereinigt es sich direct. Den Verbindungen mit den monodigen Metallen kommt im Allgemeinen die Formel MeBr zu. Wir nennen daher die Salze dieser Formel, um ihre Analogie mit den Chlorüren auszudrücken, »Bromüre.« Das wichtigste der Bromüre ist das Natriumbromür, NaBr.

Bromüre.

Von Wasser wird das Brom nur in geringer Menge aufgenommen. Die rothbraune Lösung verhält sich gegen andere Stoffe genau wie das Brom selbst. Das Licht wirkt auf das Bromwasser wie auf das Chlorwasser; es wird davon entfärbt, indem unter Abscheidung des Sauerstoffs Hydriumbromür entsteht.

Von Alkohol wird das Brom in grösserer Menge gelöst als von Wasser, und in noch grösserer Menge von Aether. Wird bromhaltiges Wasser mit Aether geschüttelt, so geht alles Brom in den Aether über, und wenn sich derselbe wieder vom Wasser getrennt hat, zeigt er sich stark braungelb gefärbt. Auf diesem Verhalten beruht eine der besten Methoden zum Nachweis des Broms.

Das Brom muss immer in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden; gewöhnlich bedeckt man es mit einer Schichte Wasser, weil diese ebenfalls das Verdunsten verringert.

Verhalten des Broms zum Hydrium und den elektropositiven Elementen überhaupt.

Hydriumbromür, HBr = 81. Bromwasserstoffsäure. Wird ein Gemenge von Hydriumgas und Bromgas erhitzt, so vereinigen sich beide Körper, jedoch ohne Explosion, zu Hydriumbromür. Durch Sonnenlicht wird die Ver-

* Ueber die Bestimmung desselben siehe Silberbromür.

einigung nicht eingeleitet, wodurch sich das Brom also wesentlich von dem Chlor unterscheidet.

Darstellung. Das Hydriumbromür lässt sich nicht auf dieselbe Weise, wie das Hydriumchlorür durch Wechselzersetzung seines Natriumbromürs und des Hydriumsulfats gewinnen. Lässt man beide Stoffe auf einander einwirken, so findet zwar nach dem Schema: $2\ Na\,Br$ u. $H_2S\,O_4$ geben $Na_2S\,O_4$ u. $2\ H\,Br$ Bildung von Hydriumbromür statt, allein diess tritt durch die während der Reaction stattfindende Wärmeentwicklung mit dem noch frei vorhandenen Hydriumsulfat in Wechselwirkung, wodurch sowohl dieses als das Hydriumbromür zerzetzt wird. Es tritt nämlich unter Bildung von Wasser und einem andern Gase, welchem die Formel $S\,O_2$ zukommt, statt des erwarteten Hydriumbromürs Bromgas auf. Die Zersetzung ergiebt sich aus folgendem Schema: $2\ H\,Br$ u. $H_2S\,O_4$ giebt $2\ H_2O$ u. $S\,O_2$ u. $2\ Br$. Man muss deshalb zur Darstellung des gasförmigen Hydriumbromürs einen andern Weg einschlagen. Die einfachste Methode besteht darin, dass man auf Wasser Brom und Phosphor zugleich einwirken lässt. Der Phosphor verbindet sich bei Gegenwart des Broms mit dem Sauerstoff des Wassers und das Brom mit dem dadurch frei werdenden Hydrium zu Hydriumbromür. * Man bedient sich dazu des kleinen Fig. 21 abgebildeten Apparats.



Fig. 21.

Die dreimal gebogene Glasröhre ist, wie es die Figur zeigt, theilweise mit einem Gemenge von mit Wasser befeuchteten Bimsstein- und Phosphorstückchen gefüllt. Man bringt dann in die noch leere Biegung etwas Brom, verschliesst das Ende mit einem Kork und fügt an das andere Ende eine Gasleitungsröhre. Das Brom wird nun gelinde erwärmt und sobald seine Dämpfe mit dem Phosphor und Wasser in Berührung kommen, beginnt die Bildung des Hydriumbromürs, welches dann als Gas entweicht und über Quecksilber aufgefangen wird. (Man kann Gefässe auch direct dadurch mit dem Gase füllen, dass man es durch eine Gasleitungsröhre, welche bis auf den Boden der Gefässe reicht, in sie eintreten lässt).

Physikal. Eigenschaften. Das Hydriumbromür ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Seine Dichte ist 40,5, denn es verbindet sich 1 Vol. Hydriumgas mit 1 Vol. Bromgas zu 2 Vol. Hydriumbromürgas. 2 Vol. des Gases wiegen daher 81mal und also 1 Volum 40,5mal so viel als 1 Vol. Hydriumgas. Daraus ergiebt sich das specifische Gewicht auf atmosphärische Luft bezogen als 2,802. (Durch den directen Versuch wurde es als 2,731 gefunden). Bei — 73° condensirt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, und in noch niederer Temperatur erstarrt es zu einer krystallinischen Masse.

Physik. Eigenschaften.

Hydriumbromür schmilzt schon unter — 73°.

Chem. Eigenschaften. Das Hydriumbromürgas besitzt einen stechenden Geruch und sauren Geschmack und röthet Lackmus (Brom bleicht es). Giebt in Berührung mit feuchter Luft weisse Nebel, indem es sich (wie das

Chem. Eigenschaften.

* Wir werden auf diese Reaction bei der Besprechung des Bromphosphors zurückkommen.

Hydriumchlorür) mit dem Wasserdampf zu einer weniger flüchtigen Flüssigkeit condensirt. Es ist überhaupt in chemischer Beziehung das vollkommenste Analogon des Hydriumchlorürs. Durch die elektropositiven Metalle wird es zersetzt; das Hydrium wird unter Bildung des entsprechenden Metallbromürs abgeschieden (Schema: Me u. Br giebt MeBr u. H). Die Bromüre sind bis auf die des Bleis und Silbers sämmtlich in Wasser leicht löslich.

Wässeriges Hydriumbromür; — Bromwasserstoffsäure. Das Hydriumbromür verhält sich gegen Wasser, wie das Hydriumchlorür; es wird wie dieses vom Wasser in grosser Menge absorbirt. Da aber das Hydriumbromürgas nicht so leicht zu beschaffen ist als das Hydriumchlorür, so ist diese auf Absorption des reinen Gases sich gründende Methode der Darstellung nicht praktisch. Sehr leicht lässt es sich auf folgende Weise erhalten: Man vermengt eine wässerige Lösung von Natriumbromür mit Hydriumsulfat. In der Lösung hat man dann Natriumsulfat und Hydriumbromür; und da nur letzteres flüchtig ist, so können beide Salze durch Destillation getrennt werden. Man giebt das Gemenge in einen Destillationsapparat und destillirt, das Natriumsulfat bleibt zurück, das Hydriumbromür geht über (Nur dann, wenn Hydriumbromür und Hydriumsulfat in concentrirtem Zustand auf einander einwirken, erfolgt die oben erwähnte Zersetzung. In unserm Fall findet sie nicht statt, da zu gleicher Zeit Wasser vorhanden ist).

Eine andere Methode der Darstellung gründet sich auf das Verhalten des Broms zum Hydriumsulfür H_2S (Schwefelwasserstoff). Treten beide Stoffe in Wechselwirkung, so bildet sich unter Abscheidung des Schwefels durch Vereinigung des Broms mit dem Hydrium Hydriumbromür nach folgendem Schema: H_2S u. 2 Br geben S u. 2 HBr (Man sieht, dass diese Reaction ganz derjenigen analog ist, welche bei der Einwirkung des Chlors auf Wasser im Sonnenlicht stattfindet: H_2O u. 2 Cl giebt O u. 2 HCl). Man übergiesst zu diesem Zwecke Brom mit Wasser und leitet in dasselbe Schwefelwasserstoff ein. Das gebildete Hydriumbromür löst sich in dem Wasser auf, der Schwefel scheidet sich als gelblich weisser Niederschlag aus. Dieser wird entweder durch Filtration oder durch Destillation von dem Hydriumbromür getrennt. In letzterem Falle geht das Hydriumbromür über, der Schwefel bleibt zurück. — Eine dritte Methode der Darstellung, und wohl die zweckmässigste, beruht auf der Einwirkung des Broms auf gewisse Sulfite.

Gegen andere Körper verhält sich das wässerige Hydriumbromür genau so wie das Gas. Bringt man Metalle mit ihm in Berührung, so entweicht das Hydrium als Gas, und das entsprechende Metallbromür befindet sich in Lösung.

Aus allen Bromüren ohne Ausnahme wird das Brom durch das elektronegativere Chlor abgeschieden. Entweder leitet man über das in der Hitze geschmolzene Bromür einen Strom Chlorgas, wodurch das Brom als Gas entweicht, und geschmolzenes Chlorür zurückbleibt, oder man leitet zu dem in Wasser gelösten Bromür Chlorgas oder fügt, wenn man es nur mit kleinen Mengen zu thun hat, Chlorwasser zu. In der Lösung befindet sich dann das Chlorür und das Brom scheidet sich als schwere ölige Flüssigkeit aus oder

Chlor deplacirt das Brom in den Bromüren.

bleibt, wenn nur wenig vorhanden war, ebenfalls in Lösung. Schüttelt man eine solche Lösung dann mit Aether, so geht das Brom in diesen über (Auf diesem Verhalten beruht zugleich die Methode der Abscheidung des Broms aus seinen Verbindungen, welche in der Analyse häufig Anwendung findet).

Verhalten des Broms zum Chlor.

Verbindungen nach festen Verhältnissen sind zwischen beiden Elementen noch nicht bekannt. Leitet man in Brom Chlorgas, so entsteht eine leicht flüchtige rothgelbe Flüssigkeit. Sie ist ohne Zersetzung in Wasser löslich (?). Im Sonnenlicht wird die Lösung zersetzt. Sie enthält dann Hydriumchlorür und Hydriumbromat, einen Körper, welchem die Polarformel $H\,Br\,O_3$ zukommt. In der Kälte giebt das Chlorbrom mit Wasser eine krystallinische Verbindung.

Iod.

Mgt: 127 = I; Atgt: 127 = [*I*].

Das Iod ist ein dem Brom und somit auch dem Chlor sehr ähnliches Element.

Vorkommen. Ueber sein Vorkommen gilt im Allgemeinen das über das Vorkommen des Broms Gesagte. Wie dieses ist es, wenn auch immer nur in verhältnissmässig kleinen Mengen, fast stets der Begleiter des Chlors; und obgleich sehr verbreitet, so gehört es doch zu den nur in geringer Menge vorhandenen Elementen. Da man auf Iod aussergewöhnlich empfindliche Reactionen kennt, so werden fast in allen Körpern, die man darauf untersucht, Spuren von Iod gefunden. Meistens ist es wie das Brom und Chlor mit Natrium verbunden. — Im Meerwasser ist das Iod in so geringer Menge enthalten, dass es sich kaum direct darin erkennen lässt, aber es wird aus demselben von den Seepflanzen aufgenommen, und so gleichsam durch diese concentrirt. Auch seine Natriumverbindung ist, wie die des Broms, in Wasser sehr leicht löslich und ist daher in den Mutterlaugen der Aschen dieser Seepflanzen in verhältnissmässig grösster Menge enthalten. Besonders reich an Iod sind die Aschen der Fucusarten und der Algen. Wie in den Seepflanzen, so ist es auch in den Seethieren enthalten. Der Meerschwamm und der aus gewissen Seefischen gewonnene Leberthran sind besonders durch ihren Iodgehalt ausgezeichnet. Es findet sich auch in den meisten Soolen als Begleiter des Broms und in vielen Mineralquellen; fast jedes Quell- und Brunnenwasser enthält Spuren von Iod. Auch ist es wesentlicher Bestandtheil einiger sehr seltener Mineralien. Besonders bemerkenswerth ist aber noch sein Vorkommen im Chilisalpeter, welcher ganz bedeutende Mengen desselben enthält.

Geschichte. Das Iod wurde im Jahre 1811 in Paris von *Courtois* bei der Bearbeitung der Mutterlauge der Varecsoda zuerst beobachtet, aber seine Natur als Element wurde erst durch *Gay-Lussac* dargethan. Sein Name ist von der Farbe seines Gases ἰώδες, veilchenänlich, abgeleitet.

Darstellung. Das Iod wird fabrikmässig und zwar in bedeutenden Quantitäten dargestellt. Das Hauptmaterial ist die oben erwähnte Mutterlauge aus den Aschen der Seepflanzen. Die Asche derselben, welche in grosser Menge dargestellt wird, ist die sogenannte Kelb- oder Varecsoda. Man versetzt die Mutterlauge derselben, welche das Iod als Natriumiodür enthält, mit Braunstein und Schwefelsäure, und destillirt in mit Vorlagen versehenen Apparaten. Das als Gas übergehende Iod verdichtet sich in den Vorlagen zu einer krystallinischen Masse. Schema des Hergangs: 2 Na I u. 2 Mn O u. 2 H_2SO_4 giebt Na_2SO_4 u. Mn_2SO_4 u. 2 H_2O u. 2 I.

Physik. Eigenschaften.

Physik. Eigenschaften. Das Iod ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, schwarzgrau, fast metallisch glänzend. Sehr leicht krystallisirbar und kann in ausgezeichneten Rhomboedern erhalten werden. Im Handel kommt es in leicht zerreiblichen krystallinischen Blättchen vor. Spec. Gw. = 4,948. Es schmilzt bei 107° und beginnt erst bei 180° zu sieden, verdunstet jedoch schon als starrer Körper sehr rasch. — Die Dichte des Gases ist 127. Aus dem auf Luft bezogenen und durch den directen Versuch gefundenen spec. Gew. = 8,716 berechnet es sich auf Hydriumgas als 126, welches so nahe mit dem Mischungsgewicht 127 übereinstimmt, dass dieses als die wahre Dichte genommen werden muss.

Das Iodgas ist das schwerste aller bis jetzt bekannten Gase. Es ist über 8mal so schwer als atmosphärische Luft und 127mal so schwer als Hydriumgas, während Quecksilbergas nur 100mal so schwer ist. — Das Iod hat die Eigenschaft, dass es aus dem gasförmigen sogleich in den starren Zustand übergeht. Eine solche Aenderung des Aggregatszustandes wird im Allgemeinen S u b l i m a t i o n genannt, während wenn sich das Gas zu einer Flüssigkeit verdichtet, man den Vorgang eine D e s t i l l a t i o n nennt.

Sublimation.

Destillation.

Um die verschiedenen Erscheinungen, welche beim Erwärmen des Iods auftreten, auf einmal zu zeigen, bringt man in eine geräumige Retorte eine kleine Quantität Iod, stellt sie auf einen Kohlenofen und versieht sie mit irgend einer Vorlage. Fig. 22 zeigt diese einfache Vorrichtung. Schon nach kurzer Zeit bemerkt man in der Retorte an der hell violetten Färbung, die schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnende Verdunstung des Iods. Legt man nun einige glühende Kohlen unter, so treten die stark dunkel violetten Dämpfe in grösserer Menge auf, aber das Innere der Retorte füllt sich ihrer Schwere wegen nur sehr allmälig damit an. Das Iod selbst geht durch die Wärme in den flüssigen Zustand über. Man verstärkt nun rasch das Feuer so weit, dass das

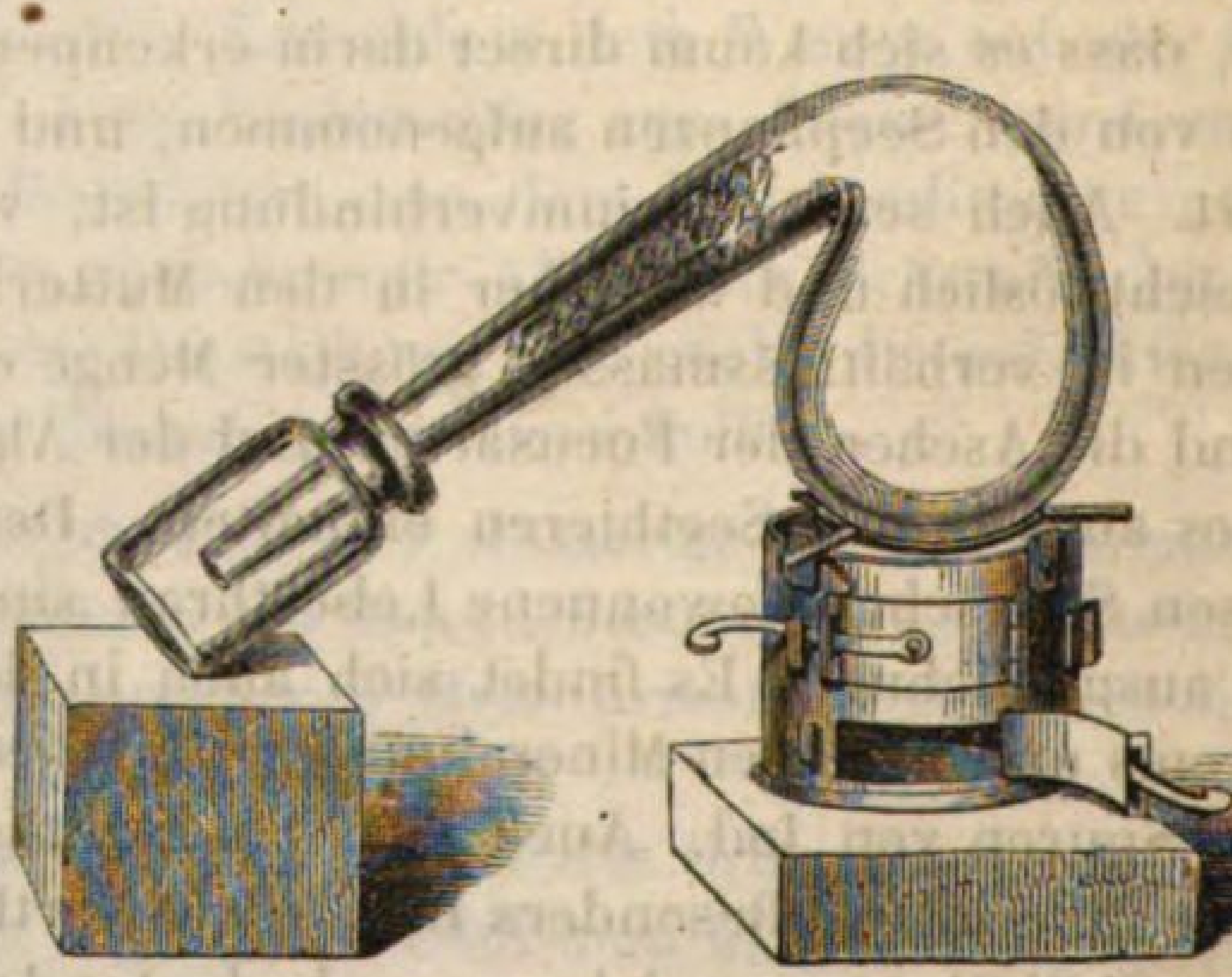


Fig. 22.

Iod in's Sieden geräth. Wenn so der Retortenbauch ganz mit Iodgas erfüllt ist, so beginnt dasselbe wolkenartig in den Hals der Retorte herabzuwirbeln, und condensirt sich in demselben zu langen blätterförmigen Krystallen. Die Condensation ist hier so vollständig, dass kaum Spuren von Iod bis in die Vorlage gelangen, wenn man das Feuer nicht übermässig verstärkt. Nachdem alles Iod verdampft ist und der Retortenbauch nur noch Gas enthält, fährt man noch einige Zeit mit dem Erhitzen fort. Da durch den Hals der Retorte Luft eindringen kann, so geht nach und nach auch der letzte Antheil des Iodgases in den Hals über, so dass der Retortenbauch zu Ende fast wieder ganz farblos erscheint, indem nun alles Iod übersublimirt ist.

Nimmt man die Sublimation statt in einer Retorte in einer Schale, welche mit einer Glasplatte bedeckt ist, bei sehr gelinder Wärme vor, so setzt sich an letztere das Iod, weil sein Gas hier in geringerer Bewegung ist, in sehr wohl ausgebildeten Rhomboedern an.

Wirft man die Stückchen Iod in ein flaches glühendes Platinschälchen, so schmilzt es zunächst zu einem Tropfen und zeigt dann während des Verdampfens den *Leidenfrost*'schen Versuch beim Abkühlen des Schälchens in sehr instructiver Weise.

Chem. Eigenschaften. Das Iod hat einen eigenthümlichen entfernt an das Chlor erinnernden Geruch. Die Haut und manche andere organische Stoffe werden durch dasselbe vorübergehend braun gefärbt. Es wirkt nicht bleichend und überhaupt viel weniger zerstörend auf organische Stoffe als das Chlor und Brom. Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Iods gegen Stärke. Kommen nämlich Spuren von Ioddämpfen mit Stärkekleister in Berührung, so färbt sich derselbe sogleich intensiv blau. Ebenso verhält sich die Stärke gegen in Wasser gelöstes Iod. Chem. Eigenschaften.

In Wasser ist das Iod nur in geringer Menge löslich, und ertheilt demselben eine braungelbe Farbe. Die wässerige Lösung erleidet am Lichte keine Zersetzung. (Unterschied von Chlor- und Bromwasser). In den wässerigen Lösungen mancher Chlorüre und Iodüre ist es in grösserer Menge löslich und kann beim Verdunsten dieser Lösungen in schönen Krystallen erhalten werden; in Alkohol und Aether löst sich das Iod leicht auf und ertheilt dem Lösungsmittel eine dunkelbraune Farbe. Zu den ausgezeichnetsten und wichtigsten Lösungsmitteln des Iods gehört noch der Schwefelkohlenstoff. Schon ganz geringe Mengen färben denselben deutlich violett, eine etwas grössere Menge tief blauschwarz.

Anwendung. Das freie Iod, sowie einige seiner Verbindungen sind sehr wichtige Arzneimittel, und durch ihre eigenthümliche Wirkung auf das Drüsensystem ausgezeichnet. Von grosser Bedeutung sind einige Verbindungen dieses Elements in neuerer Zeit durch ihre Anwendung in der Photographie geworden. Auch für das Laboratorium ist das Iod von grosser Wichtigkeit.

Verhalten des Iods zu den elektropositiven Elementen.

In seinem Verhalten gegen elektropositive Körper gleicht das Iod im Allgemeinen ganz dem Chlor und Brom. Die Verbindungen von 1 Mgt. Metall mit

Iodüre. 1 Mgt. Iod nennen wir Iodüre; mehrere derselben sind durch ganz besonders lebhafte Farben ausgezeichnet. Mit vielen Metallen vereinigt sich das Iod direct unter starker Wärmeentwicklung. Bringt man z. B. in eine an einem Ende zugeschmolzene, zweimal gebogene Glasröhre (Figur 23) etwas Iod und in die zweite Biegung einige Tropfen Quecksilber und erwärmt man nun das Ganze gelinde über Kohlenfeuer, so findet, wenn die Ioddämpfe mit dem Quecksilber in Berührung kommen, lebhafte Reaction statt und das entstehende gasförmige Quecksilberiodür, HgI, setzt sich in den kältern Theil der Röhre als lebhaft gelbes und rothes Sublimat an.



Fig. 23.

Mit dem Hydrium vereinigt sich das Iod nicht direct, auch nicht beim Erhitzen. Leitet man aber ein Gemenge von Hydriumgas und Iodgas über bis auf 300° erhitzten Platinschwamm, so vereinigen sich die beiden Gase, ohne dass das Platin selbst eine Veränderung erleidet, zu Hydriumiodür; und zwar verbindet sich 1 Vol. Hydrium mit 1 Vol. Iodgas zu 2 Vol. Hydriumiodürgas. (Beim Verhalten des Sauerstoffs gegen Hydrium werden wir auf diese Eigenschaft des Platins zurückkommen und näher auf dieselbe eingehen).

Ueber die Bestimmung des Mischungsgewichtes des Iods siehe Silberiodür.

Hydriumiodür, HI; Iodwasserstoffsäure. Das reine Hydriumiodür kann aus denselben Gründen, wie das Hydriumbromür nicht aus dem Natriumiodür durch Hydriumsulfat erhalten werden. Um das Hydriumiodür darzustellen, verfährt man ähnlich wie bei der Darstellung des Hydriumbromürs. Man giebt in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre ein Gemenge von Iod, Phosphor und angefeuchteten Bimssteinstückchen, setzt eine geeignete Gasleitungsröhre auf und leitet die Reaction durch vorsichtiges Erwärmen ein. Das sich entwickelnde Hydriumiodürgas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, weil es durch dasselbe zersetzt wird. Man bewirkt daher das Füllen der Gefässe dadurch, dass man das Gas direct bis auf den Boden derselben leitet.

Physik. Eigenschaften. **Physik. Eigenschaften.** Farbloses Gas, durch Druck und Kälte ziemlich leicht condensirbar. Bei — 17° geht es schon durch 2 Atmosphären Druck in den flüssigen Zustand über und erstarrt bei — 51°. — Die Dichtigkeit des Hydriumiodürgases ist 64. (Wie oben bemerkt wurde, vereinigt sich 1 Vol. Iodgas mit 1 Vol. Hydriumgas zu 2 Vol. Hydriumiodürgas. 1 Vol. Hydriumiodürgas wiegt daher $\frac{127+1}{2} = 64$). Durch den directen Versuch wurde das specifische Gewicht des Hydriumiodürgas auf Luft bezogen als 4,443 gefunden; daraus ergäbe sich seine Dichte aufs Hydriumgas bezogen als 64,2, welche Zahl mit der aus den Mischungsgewichten gefolgerten so nahe übereinstimmt, dass 64 ohne Zweifel als die wahre Dichte zu setzen ist.

Chem. Eigenschaften. **Chem. Eigenschaften.** Stark sauer und stechend riechendes Gas. Raucht an der Luft durch Wasseranziehung. Gegen Metalle verhält sich das Hydriumiodür im Allgemeinen wie das Hydriumchlorür und -Bromür. Die elektropo-

sitiven Metalle scheiden daraus, unter Bildung der entsprechenden Iodüre, das Hydrium ab. Die generelle Formel der **Iodüre** ist Me I.

Wässeriges Hydriumiodür; gewöhnlich **Iodwasserstoffsäure** genannt. Das Hydriumiodürgas wird von Wasser in grossen Mengen absorbirt. Die Lösung in Wasser kann nach denselben Methoden erhalten werden, welcher wir bei der Darstellung des Hydriumbromürs Erwähnung thaten. Wir wollen hier nur auf das Verhalten des Iods zum Hydriumsulfür, H_2S,* etwas näher eingehen. Man vertheilt das Iod in Wasser und lässt durch dieses einen Strom Hydriumsulfürgas streichen. Es wird Schwefel abgeschieden und in Lösung befindet sich das Hydriumiodür: H_2S u. 2 I giebt S u. 2 H I.

Die Lösung ist farblos, schmeckt stark sauer, röthet Lackmuspapier. Bei Zutritt der Luft färbt sie sich nach und nach rothbraun, indem durch den Sauerstoff der Luft das Iod abgeschieden wird. (War die Lösung des Hydriumiodürs sehr concentrirt, so scheidet sich das Iod bei der fortschreitenden Zersetzung in schönen Krystallen aus). Die Zersetzung ergiebt sich aus folgendem Schema. O u. 2 H I giebt H_2O u. 2 I.

Oben wurde gezeigt, dass das Chlor und Brom den Sauerstoff aus seiner Verbindung mit dem Hydrium abscheiden, hier sehen wir umgekehrt, dass der Sauerstoff dem Hydriumiodür das Hydrium entzieht. — Hydriumchlorür und Hydriumbromür konnten, wie wir sahen, über Quecksilber aufgefangen werden, weil dieses nicht zersetzend auf sie wirkte. Das Hydriumiodür kann aber nicht über Quecksilber angesammelt werden; es wird durch das Quecksilber zersetzt, indem dieses sich mit dem Iod vereinigt, wodurch das Hydrium frei wird. Dieses letztere Verhalten ist besonders auffallend, weil das Quecksilber ein entschieden elektronegativeres Metall ist, als das Hydrium. Man sieht aus dieser Reaction, dass der elektrische Gegensatz allein nicht maassgebend für die chemischen Processe ist, sondern dass hierbei noch andere Eigenschaften der Materie in Betracht kommen. Weiter unten werden wir auf dieses Verhalten näher eingehen. Wir fassen alle die Eigenschaften der Materie, welche Ursache sind, dass sich zwei Körper mit einander vereinigen, unter dem gemeinschaftlichen Namen **Chemismus** zusammen. — Da das Iod durch Chlor im Silberiodür deplacirt wird, so sagen wir, der Chemismus zwischen Chlor und Silber ist stärker als zwischen Silber und Iod; und da das Quecksilber das Hydrium aus dem Hydriumiodür abscheidet, so ist der Chemismus zwischen Quecksilber und Iod stärker als der zwischen Hydrium und Iod.

Die Lösung des Hydriumiodürs in Wasser verhält sich gegen die elektropositiven Metalle wie das Hydriumiodürgas. Sie lösen sich in ihr unter Hydriumgasentwicklung auf und in Lösung befindet sich das entsprechende Metalliodür.

Die Iodüre der monodigen Metalle sind fast sämmtlich in Wasser löslich. Das elektronegativere Chlor und Brom scheidet aus den Iodüren, sowohl in wässriger Lösung als auch im geschmolzenen Zustand, das Iod unter Bildung

* Schwefelwasserstoff.

der entsprechenden Chlorüre und Bromüre ab. Leitet man daher in eine Lösung eines Iodürs Chlorgas, so scheidet sich das Iod als amorphes dunkles Pulver aus. Ist in der Lösung nur sehr wenig Iodür enthalten, so bleibt das abgeschiedene Iod vollständig im Wasser gelöst und färbt dasselbe braungelb. Giebt man zu einer solchen Lösung dann Stärkekleister, so vereinigt sich mit diesem das Iod und färbt denselben intensiv blau. Ebenso wird der Lösung durch Schwefelkohlenstoff das Iod entzogen. Man giebt zu der Lösung, welche sich in einem Glascylinder befindet, einige Tropfen Schwefelkohlenstoff und schüttelt sie damit. Nach dem Absetzen des Schwefelkohlenstoffs zeigt sich die Lösung vollkommen farblos. Alles Iod ist in den Schwefelkohlenstoff übergegangen. Auf diesem Verhalten, so wie auf dem Verhalten zum Stärkekleister beruht eine empfindliche Probe zur Nachweisung des Iods.

Verhalten des Iods gegen Chlor und Brom.

Iod und Chlor vereinigen sich direct und zwar nach zwei verschiedenen Verhältnissen.

Iodchlorür, I Cl. Entsteht durch Wechselwirkung von 1 Mgt. Iod und 1 Mgt. Chlor. Rothbraune Flüssigkeit; in Wasser ohne Zersetzung löslich (?).

Iodchlorid, $I\,Cl_3$ (besser Iodtrichlorid genannt).* Wird erhalten, wenn auf Iod ein Ueberschuss von Chlor einwirkt. Dieser Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, von tief gelber Farbe; schmilzt bei 20° und giebt beim Wiedererstarren lange Nadeln. In höherer Temperatur sublimirbar. In Wasser ohne Zersetzung löslich (?). Mit Metallchlorüren vereinigt es sich zu salzähnlichen Verbindungen, welchen die allgemeine Formel $Me\,I\,Cl_4$ entspricht.

Die Verbindungen des Broms mit Iod sind den Chloriodverbindungen ganz ähnlich.

Fluor.

Mgt: 19 = F; Atgt: 19 = [*F*].

Dieses interessante Element ist, wie oben schon bemerkt, noch nicht im isolirten Zustand bekannt. Man kann das Fluor zwar leicht aus seinen Verbindungen deplaciren und in andere Verbindungen überführen, allein es so abzuscheiden, dass es im isolirten Zustand auftritt, hat man bisher vergeblich versucht.

Der Umstand, dass sich das Fluor mit allen Materialien, aus welchen die Gefässe verfertigt sind, welche zu seiner Isolirung dienen könnten, vereinigt, bildet ein Haupthinderniss der Darstellung desselben. Ebensowenig als Chlor und die Chlorüre würden natürlicherweise Fluor und die Fluorüre auf einander reagiren und man hat daher auch versucht die Isolirung des Fluors in zu diesem Zweck speciell gefertigten Gefässen aus Calciumfluorür zu bewerkstelligen. Indem man nun in solchen Gefässen auf gewisse Fluorüre,

* Es sei hier einstweilen bemerkt, dass wir alle die Verbindungen, in welchen wir nach ihren Formeln auf 1 Mischungsgewicht des elektropositiven Bestandtheils mehr als 1 Mgt. Chlor, Brom, Iod oder Fluor annehmen, Chloride, Bromide, Iodide und Fluoride nennen werden.

Silberfluorür, AgF oder Bleifluorür, PbF, Chlor einwirken liess, glaubte man auf dieselbe Weise, wie man durch Chlor aus den Bromüren und Iodüren das Brom und Iod deplacirt, das Fluor isolirt zu haben. Allein so sicher man mit Fluor, wenn dieses als Element zur Disposition stände, das weniger elektronegative Chlor aus den Chlorüren deplaciren könnte, so unwahrscheinlich ist es, dass das Chlor das elektronegativere Fluor aus den Fluorüren, in welchen das Fluor als der elektronegative Bestandtheil enthalten ist, ausscheidet. Es muss daher nach dem gegenwärtigen Standpunkt unserer Kenntnisse in Betreff dieses Elements angenommen werden, dass das Fluor bis jetzt noch nicht im isolirten Zustand bekannt ist.

Vorkommen. Das Fluor kommt verhältnissmässig nur in geringer Menge in der Natur vor. Am häufigsten findet sich seine Verbindung mit Calcium, das Calciumfluorür, CaF, welches als Mineral den Namen Flussspath führt; ausserdem findet es sich nur noch in sehr geringer Menge als Bestandtheil verschiedener anderer Mineralien. Ausgezeichnet ist noch sein Vorkommen in den Knochen und in den Zähnen, und da es in den thierischen Organismus nur durch die Pflanzen gelangen kann, so muss das Fluor, wenn auch nur spurenweise, auch in diesen enthalten sein.

Physik. Eigenschaften. Auf die physikalischen Eigenschaften des Fluors kann nur aus den Analogien dieses Elements mit den übrigen elektronegativen Monoden, so wie aus der Analogie der Gruppe der Monode mit den Gruppen der Diode und Triode geschlossen werden. Höchst wahrscheinlich ist es im isolirten Zustand ein farbloses, permanentes Gas, 19mal so dicht als Hydriumgas oder 1,3 mal so schwer als atmosphärische Luft. Es ist das elektronegativste aller Elemente. Physik. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Das Fluor vereinigt sich mit fast allen Körpern entweder direct oder unter Abscheidung eines ihrer Bestandtheile. Mit den monodigen Metallen giebt es Verbindungen, denen die allgemeine Formel MeF entspricht und die wir Fluorüre nennen. Sie werden ohne Ausnahme durch Wechselwirkung der entsprechenden Metalle oder ihrer Sauerstoffverbindungen mit dem Hydriumfluorür erhalten. Chem. Eigenschaften. Fluorüre.

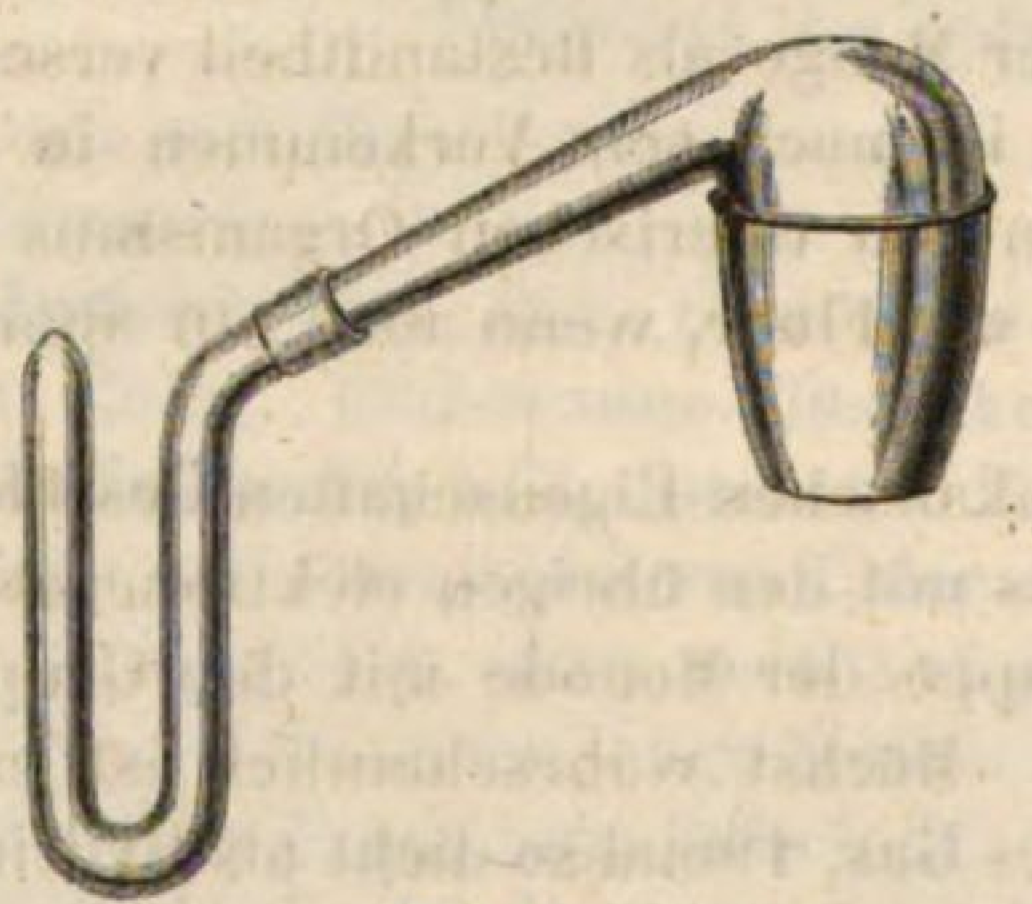
Ueber die Bestimmung des Mischungsgewichts des Fluors siehe Calciumfluorür.

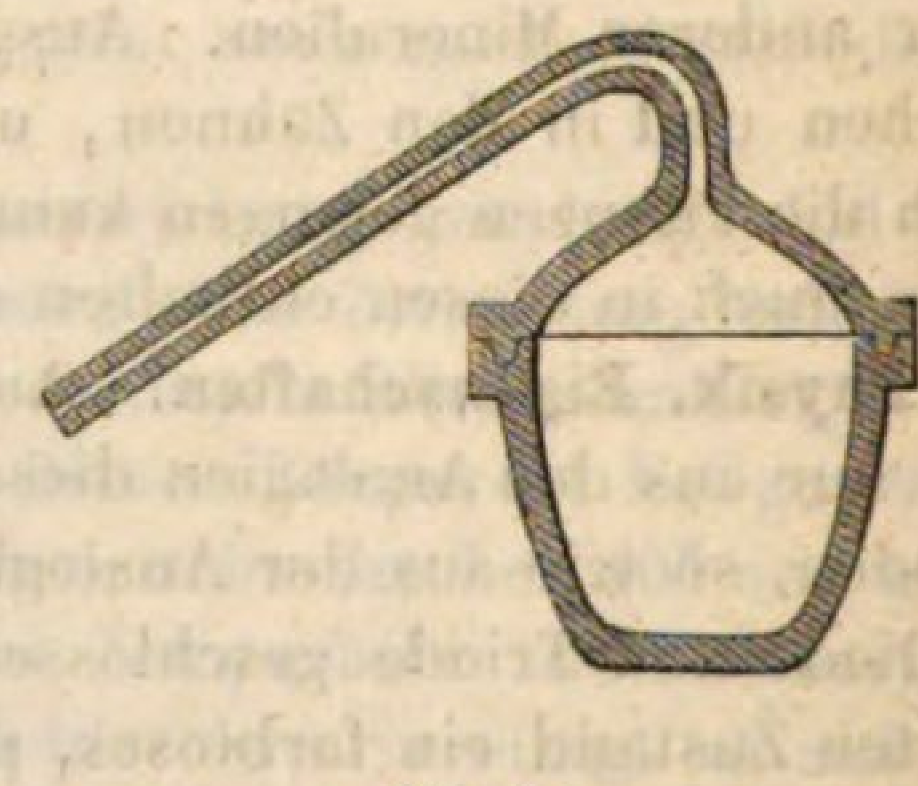
Verhalten des Fluors zum Hydrium und den elektropositiven Elementen überhaupt.

Hydriumfluorür HF, Fluorwasserstoffsäure, Flusssäure. — Schon im Jahre 1670 bemerkte *Schwanhard*, dass mit einem Gemenge von Flussspathpulper und Schwefelsäure Glas geätzt werden kann. *Scheele* schrieb diese Wirkung einer eigenthümlichen Säure zu, welche durch das Vitriolöl abgeschieden wird und nannte sie Flusssäure. *Ampère* nahm in ihr zuerst ein dem Chlor ähnliches Element an, welches nach dem lateinischen Namen des Flussspaths: *spathum fluoricum* Fluor genannt wurde, und die Verbindung selbst erhielt den Namen Fluorwasserstoffsäure.

Darstellung. Als Material zur Darstellung dient stets der Flussspath (Calciumfluorür, CaF). Wenn dieser in fein gepulvertem Zustand mit Hy-

driumsulfat (Schwefelsäure) gemengt und gelinde erwärmt wird, so entweicht gasförmiges Hydriumfluorür und zurück bleibt Calciumsulfat: H_2SO_4 u. CaF giebt Ca_2SO_4 u. $2\,HF$. Da es eine Haupteigenthümlichkeit des Hydriumfluorürs ist, Glasgefässe, überhaupt siliciumhaltige Stoffe anzugreifen, so kann es nicht in Gefässen, welche aus derartigen Stoffen verfertigt sind, dargestellt werden. Man muss dazu Gefässe aus Blei oder Platin anwenden. (In den meisten Fällen genügen bleierne Gefässe). Figur 24 zeigt einen Destillationsapparat von Platin. Man giebt dem Destillationsgefäss in der Regel die Form eines Tiegels, damit er auch als solcher gebraucht werden kann. In den Rand des Tiegels passt ein Helm, welcher mit einer Uförmigen Vorlage von demselben Material versehen ist. Das verengerte Ende der Vorlage hat eine kleine Oeffnung, durch welche die Luft aus dem Apparat entweichen kann.


Fig. 24.


Fig. 25.

Figur 25 zeigt einen ähnlichen Apparat von Blei, im Durchschnitt gezeichnet. Die obere Fläche des Tiegelrandes ist mit einer Rinne versehen, in welche ein hervorstehender Wulst des Helms genau einpasst; um ihn vollständig luftdicht zu machen, giebt man in die Rinne entweder einige Tropfen Schwefelsäure oder noch besser etwas Gypsbrei, und reibt den Helm in die Rinne ein. Der in eine Röhre verlängerte Helm mündet in eine Vorlage von Blei, welcher man in der Regel die Form einer Flasche giebt.

Zur Darstellung des möglichst reinen Hydriumfluorürs wird der Apparat Figur 24 mit fein gepulvertem Flussspath und so viel Schwefelsäure, dass dadurch ein dünner Brei entsteht, beschickt, die Uförmige Vorlage stark abgekühlt und die Reaction durch gelindes Erwärmen eingeleitet. In der Vorlage sammelt sich eine stark rauchende bei 15^0 siedende Flüssigkeit an. Man hielt dieselbe lange Zeit für das reine Hydriumfluorür; leitet man aber die Dämpfe dieser Flüssigkeit über sogenannte wasserfreie Phosphorsäure, so erhitzt sich letztere sehr stark, ein Zeichen, dass das Hydriumfluorür noch Wasser enthält, welches eben dadurch, dass es sich mit der wasserfreien Phosphorsäure vereinigt, die Erhitzung bedingt. Das auf diese Weise entwässerte Hydriumfluorür kann nun nicht mehr verdichtet werden, und entweicht als farbloses Gas.

Physik. Eigenschaften.

Physk. Eigenschaften. Das reine Hydriumfluorürgas kennt man nur sehr unvollkommen. Es ist ein farbloses Gas, seine Dichtigkeit ist höchst wahrscheinlich = 10; denn nach seiner Analogie mit dem Hydriumchlorür muss man

annehmen, dass in ihm 1 Vol. Hydriumgas mit 1 Vol. Fluorgas ohne Condensation vereinigt sind. Seine Formel, welche 2 Vol. Gas entspricht, ist daher HF = 20, woraus folgen würde, dass 1 Vol. Hydriumfluorürgas 10mal so schwer ist, als das gleiche Volum Hydriumgas. Temperatur und Druck, unter welchen das Gas flüssig wird, sind noch nicht bekannt.

Chem. Eigenschaften. Das Gas riecht stechend sauer, wird vom Wasser mit grosser Energie und unter starker Erhitzung absorbirt. Die concentrirte Lösung wird bei — 15^0 noch nicht starr, und kocht schon bei 20^0. Bei allen Operationen mit Hydriumfluorür ist grosse Vorsicht nothwendig, indem Dämpfe desselben auf die Athmungsorgane höchst nachtheilig einwirken. Die flüssige Säure auf die Haut gebracht greift sie stark an und verursacht äusserst schmerzhafte Wunden. Chem. Eigenschaften.

Zur Darstellung der wässrigen Lösung dient der Figur 25 abgebildete Apparat. In die bleierne Vorlage giebt man etwas Wasser, von welchem dann das Gas absorbirt wird. Zur Aufbewahrung kann man sich auch aus Gutta-Percha gefertigter Flaschen bedienen.

Eine hervorragende Eigenschaft des Hydriumfluorürs ist die, dass es Glas stark angreift. Auf dieser Eigenschaft beruht seine Anwendung zum Aetzen des Glases. Näheres hierüber siehe unter Verhalten des Fluors zum Silicium. Auch erkennt man die Gegenwart des Fluors in einem Körper in der Regel daran, dass sich aus ihm, wenn er mit Hydriumsulfat behandelt wird, ein Gas entwickelt, welches eben diese Eigenschaft, das Glas anzugreifen, besitzt.

Die monodigen Metalle lösen sich mit Ausnahme des Bleis in wässrigem Hydriumfluorür unter Hydriumgasentwicklung auf. In der Lösung befindet sich das entsprechende Metallfluorür. Die Fluorverbindungen der übrigen Metalle werden durch Wechselwirkung ihrer Sauerstoffverbindung erhalten; es entsteht Wasser und die entsprechende Metallfluorverbindung; z. B. 1 Mgt. Platinoxyd PtO und 2 Mgte. Hydriumfluorür geben 1 Mgt. Wasser und 1 Mgt. Platinfluorid: PtO u. 2 HF giebt H_2O u. PtF_2.

Das Hydriumfluorür ist für das Laboratorium von grosser Wichtigkeit.

Verbindungen des Fluors mit den übrigen elektronegativen Monoden sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Vergleichung der vier elektronegativen Monode.

Wenn wir die Mischungsgewichte des Fluors, F = 19, des Chlors, Cl = 35,5, des Broms, Br = 80 und des Iods, I = 127 vergleichen, so ergiebt sich, dass dasjenige des Fluors nahezu halb so gross ist als das des Chlors, und dass das Mischungsgewicht des Broms fast genau das arithmetische Mittel aus dem Mgt. des Chlors und Iods ist, denn $\frac{35,5 + 127}{2} = 81,2$.

Diese Verhältnisse gewinnen an Wichtigkeit, wenn wir, wie das weiter unten geschehen wird, ähnliche Vergleiche in Betreff der elektronegativen Diode und Triode anstellen; denn es wird sich dabei herausstellen, dass auch dort dieselben einfachen Verhältnisse obwalten.

Zugleich bemerken wir, dass das Fluor, welches wir jedenfalls als ein permanentes Gas betrachten müssen, das kleinste Mischungsgewicht hat, während dem am wenigsten flüchtigen Iod das grösste Mischungsgewicht zukommt.

Sämmtliche elektronegativen Monode bilden mit den elektropositiven Monoden Verbindungen, welche auf je 1 Mgt. der erstern 1 Mgt. der letztern enthalten, und welchen, wenn Me das Mischungsgewicht irgend eines elektropositiven Monods bezeichnet, die generellen Formeln Me F, Me Cl, Me Br, und Me I beigelegt werden müssen.

II. Gruppe.

Die elektronegativen Diode: Oxygen, Schwefel, Selen und Tellur.

Das Oxygen, gewöhnlich Sauerstoff genannt, nimmt zu dieser Gruppe dieselbe Stellung ein, wie das Fluor zur Gruppe der Monode. Da es im isolirten Zustand bekannt ist, so kann hier mit der speciellen Betrachtung dieses Elements begonnen werden.

Oxygen.

Mgt: 16 = O; Atgt: 8 = [*O*].

Syn. Oxygenium, Sauerstoff.

Vorkommen. Das Oxygen gehört zu den verbreitetsten und wichtigsten Elementen. Die Luft enthält davon 23 Gewichtsproc. im freien Zustand, das Wasser 89 Proc. in Verbindung mit Wasserstoff. Alle Gebirgsarten sind Oxygen-Verbindungen, und man kann annehmen, dass $\frac{1}{3}$ des uns zugänglichen Theils des Erdkörpers aus Oxygen besteht. Auch ist dieses Element ein wesentlicher Bestandtheil aller organischen Wesen und der meisten von denselben abstammenden Producte.

Geschichte. Gegen 1770 wurde bemerkt, dass die Luft aus zwei verschiedenen Gasen bestehe, wovon nur das eine das Verbrennen und Leben zu unterhalten im Stande ist. Im Jahre 1774 wurde dieses Gas von *Priestley* und im darauf folgenden unabhängig von diesem Forscher durch *Scheele* in reinem Zustand dargestellt. *Lavoisier* zeigte darauf, dass das Verbrennen der Körper in der Luft auf einer Verbindung derselben mit diesem Gase beruhe, eine Thatsache, deren Feststellung von dem grössten Einfluss auf die Theorie und fernere Entwicklung der Chemie war. Nach der Eigenschaft dieses Körpers, durch seine Vereinigung mit gewissen andern Körpern sauer schmeckende Verbindungen zu liefern, nannte *Lavoisier*, in dem Glauben befangen dass diese Eigenschaft ausschliesslich diesem Elemente eigen sei, dasselbe Oxygène oder Oxygenium, abgeleitet von *ὀξύ*, sauer, und *γεννάω*, ich erzeuge.

Zur Zeit als diese Namen eingeführt wurden, hielt man alle sauer schmeckenden Stoffe für Verbindungen dieses Elements, und somit auch das Hydriumchlorür, Bromür und Iodür, welche jedoch, wie sich später herausstellte, keine Spur Oxygen enthalten. Es ist aber der Name Oxygen auch deshalb unpassend, weil die meisten Verbindungen desselben durchaus nicht sauer schmecken. Noch unpassender ist aber der von Oxygenium abgeleitete deutsche Name Sauerstoff; denn der Stoff ist weder sauer, noch hat er säuernde Eigenschaften.* — Obgleich der Name Oxygen seiner Ableitung nach nicht viel besser ist als Sauerstoff, so ziehen wir erstern doch im Allgemeinen vor, da in jedem Falle die aus dem Lateinischen oder Griechischen den aus dem Deutschen abgeleiteten wissenschaftlichen Benennungen vorzuziehen sind. Es ist jedoch stets festzuhalten, dass keiner dieser Namen eine Eigenschaft, oder das Charakteristische dieses Elements ausdrückt und dass sie bloss historische Berechtigung haben. — In den deutschen Werken über Chemie findet fast ausschliesslich der Name Sauerstoff Anwendung.

Darstellung. In der atmosphärischen Luft sind dem Gewichte nach 23 Proc. Oxygen im freien Zustand enthalten, aber es ist bis jetzt keine Methode bekannt, dasselbe direct daraus abzuscheiden. Man kennt zwar zwei Körper, das Bor und das Titan, durch deren Anwendung die directe Gewinnung möglich wäre; denn wird einer dieser Körper an der Luft erhitzt, so vereinigt er sich mit dem andern Bestandtheil derselben, dem Nitrogen, und das Oxygen bleibt in reinem Zustand zurück; allein jene Stoffe sind so selten und selbst so schwierig zu beschaffen, dass sich auf deren Anwendung durchaus keine Methode zur Darstellung des Oxygens gründen lässt, und es sind daher zu diesem Zwecke andere Wege einzuschlagen.

Eine Methode der Darstellung haben wir schon oben bei der Zersetzung des rothen Quecksilberoxyds durch Wärme kennen gelernt.

Das rothe Quecksilberoxyd ist eine Verbindung aus 2 Mgtn. Quecksilber und 1 Mgt. Oxygen und seine Formel ist daher: Hg_2O. Wird es erhitzt, so zerfällt es in Quecksilber und Oxygengas: Hg_2O giebt 2 Hg u. O. Zur Zersetzung und Ansammlung des Oxygengases dient der Figur 26 abgebildete Apparat. Er besteht aus einer kleinen Retorte von schwer schmelzbarem Glas, an welcher eine Vorlage mit Gasleitungsröhre befestigt ist. Die Gasleitungsröhre taucht unter das Niveau einer pneumatischen Wanne. In der Retorte befindet sich das Quecksilberoxyd. Die Zersetzung desselben wird am besten durch Kohlenfeuer bewirkt. Das Quecksilbergas condensirt sich im Halse der Retorte und sammelt sich in der Vorlage an, während das Oxygengas aus der Gasleitungsröhre entweicht. Das Gas wird erst dann aufgefangen, wenn man annehmen kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist. Man kann dies daran erkennen, dass ein glimmender Span, den man an die Mündung der Gasleitungsröhre bringt, sich sogleich entflammt. Ist diess der Fall, so fängt man das Gas in einem umgestürzten mit Wasser gefüllten Gefässe auf.

* Es giebt nicht ein einziges Element, mit welchem der Sauerstoff eine sauerschmeckende Verbindung erzeugt. Diese resultiren erst aus der Vereinigung von Wasser mit manchen Sauerstoffverbindungen.

Diese Methode der Oxygenbereitung lässt in Bezug auf Einfachheit und Bequemlichkeit Nichts zu wünschen übrig; allein das Quecksilberoxyd hat

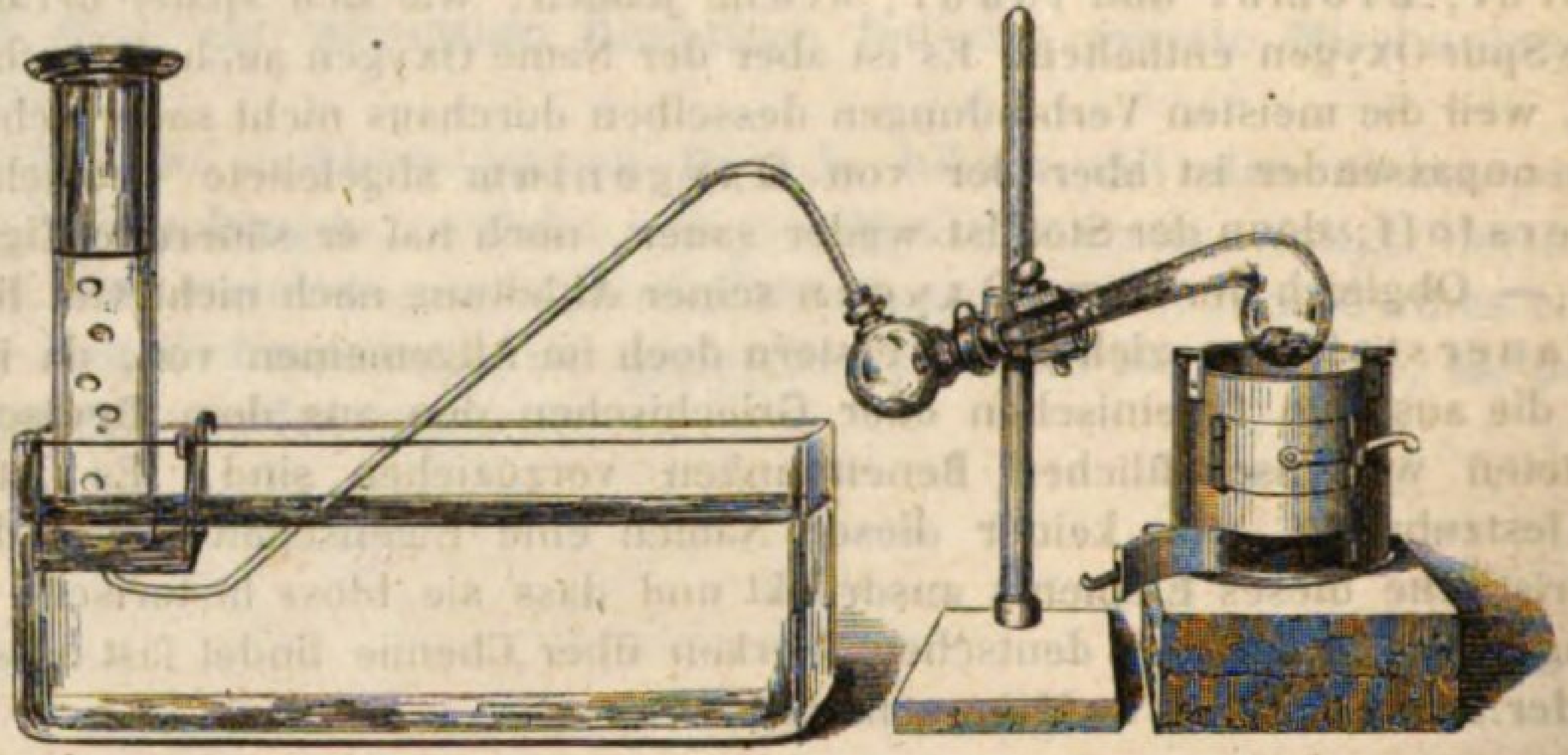


Fig. 26.

einen zu hohen Preis, als dass diese Methode zur Darstellung von grössern Mengen dieses Elements allgemeine Anwendung finden könnte.

Ein sehr billiges Material zur Darstellung des Oxygens ist das in der Natur unter dem Namen Braunstein als Mineral vorkommende Manganmonoxyd, Mn O, welches, wie oben angegeben, wegen seines Oxygengehalts auch zur Darstellung des Chlors aus Hydriumchlorür allgemeine Anwendung findet. Dieses Manganmonoxyd verliert in der Rothglühhitze $\frac{1}{3}$ seines Oxygens, indem es in eine oxygenärmere Verbindung übergeht, welche als braune Masse zurückbleibt: Mn O giebt $Mn O_{2/3}$ u. $\frac{1}{3}$ O oder was dasselbe ist, 3 Mn O geben $Mn_3 O_2$ u. O. Die zurückbleibende Manganoxydverbindung, $Mn_3 O_2$ werden wir unter Mangan näher besprechen. Zur Darstellung des Oxygens aus Braunstein verfährt man folgendermaassen: Man giebt den gröblich gepulverten Braunstein in eine thönerne oder besser gusseiserne Retorte und verbindet sie mit einer Gasleitungsröhre. Die Erhitzung des Braunsteins wird in einem Windofen vorgenommen. (Nach dieser Methode erhält man sehr billiges Oxygengas, doch ist dasselbe nicht ganz rein und die Methode lässt auch in Bezug auf Bequemlichkeit zu wünschen übrig).

Am besten und bequemsten für den Gebrauch in den Laboratorien stellt man sich das Oxygen aus dem Kaliumchlorat, gewöhnlich chlorsaures Kali genannt, dar. Das Kaliumchlorat enthält auf 1 Mgt. Kalium 1 Mgt. Chlor und 3 Mgte. Oxygen. Seine Zusammensetzung geben wir daher durch die Formel $K Cl O_3$. Wird dieses Salz erhitzt, so schmilzt es zuerst zu einer wasserhellen Flüssigkeit. Steigert man nun die Temperatur noch höher, so beginnt die Zersetzung des Salzes, welche sich durch die eintretende Sauerstoffgasentwicklung zu erkennen giebt. Diese Gasentwicklung unterscheidet sich wesentlich von dem gewöhnlichen Kochen oder Sieden von Flüssigkeiten, indem dieselbe durch die ganze Masse hindurch gleichmässig statt hat und nicht wie beim Kochen von dem Boden des Gefässes, als von der heissesten Stelle desselben, ausgeht. Lässt man die Hitze lange genug einwirken, so giebt das Kaliumchlorat sein sämmtliches Oxygen ab unter Hinterlassung von Kaliumchlorür, einen dem Kochsalz höchst ähnlichen Körper: $K Cl O_3$ giebt K Cl u. 3 O. Dieses Schema giebt nur das Endresultat der Reaction; der chemische Process selbst ist nicht ganz so einfach, wie es nach diesem Schema scheint. Wir werden bei der speciellen Besprechung der Chlorate hierauf zurückkommen.

Zur Darstellung des Oxygens aus dem Kaliumchlorat bedient man sich eines

ähnlichen Apparats, wie er bei der Zersetzung des rothen Quecksilberoxyds beschrieben wurde; nur ist hier, da das Kaliumchlorür in der Retorte zurückbleibt,

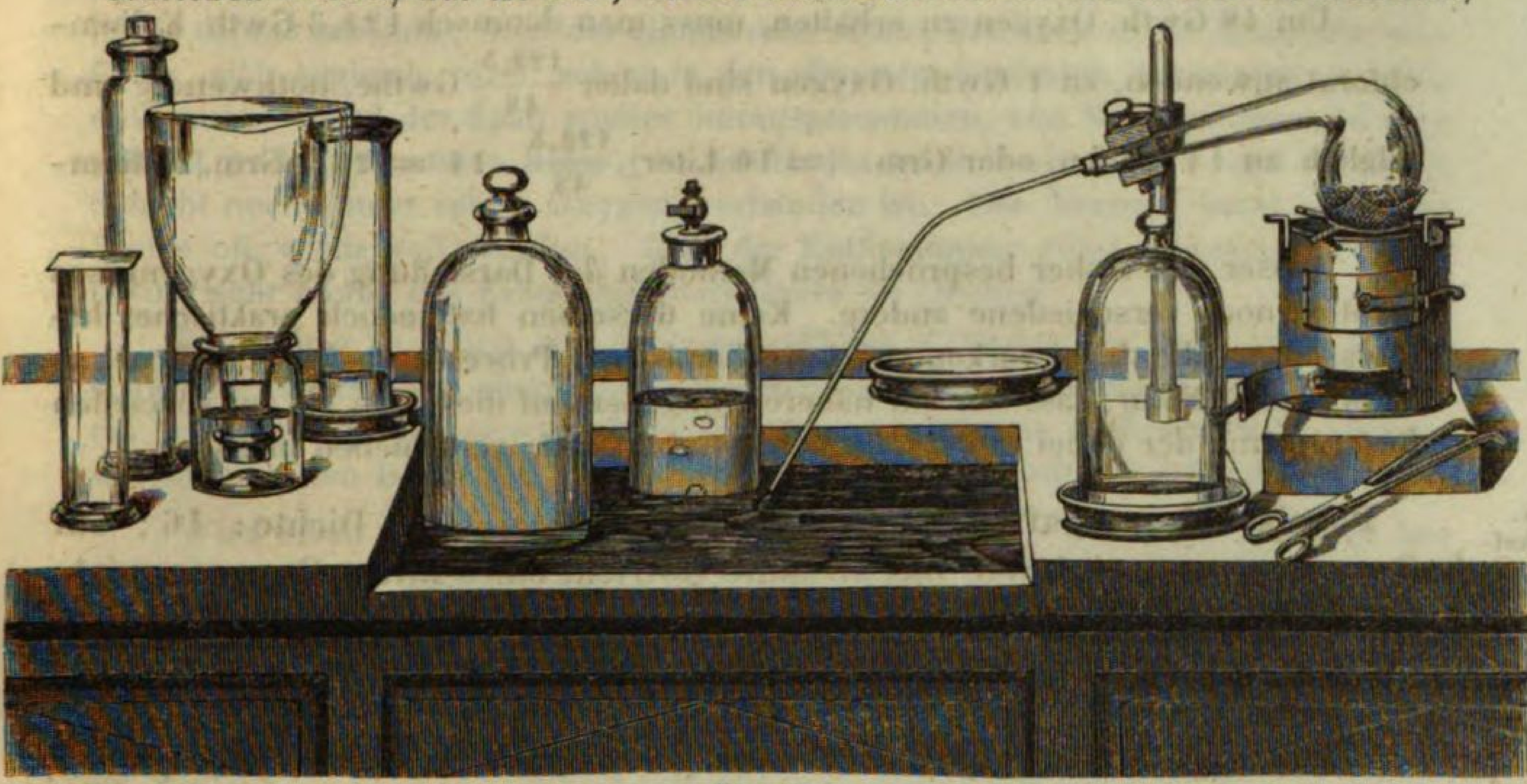


Fig. 27.

keine Vorlage nothwendig. Figur 27 zeigt einen Apparat zur Darstellung des Oxygens aus Kaliumchlorat, zugleich verschiedene Methoden der Aufbewahrung des entwickelten Oxygengases. Das Kaliumchlorat giebt die letzten Antheile Oxygen nur sehr schwierig ab; es ist dazu eine so hohe Temperatur nöthig, dass in der Regel das Glas der Retorten, wenn dieselben nicht aus ganz schwer schmelzbarem, sogenanntem böhmischen Glas gefertigt sind, erweicht, was dann ein Aufblähen derselben zur Folge hat. Viel leichter wird das Kaliumchlorat zersetzt, wenn es mit gewissen andern Stoffen gemengt ist. Ein solcher Stoff ist unter andern der Braunstein. Mengt man das Kaliumchlorat mit ungefähr der gleichen Menge Braunstein, so geht die Zersetzung schon bei verhältnissmässig sehr niederer Temperatur vor sich. Der Braunstein selbst scheint dabei gar keine Veränderung zu erleiden und nur durch seine Berührung mit dem Kaliumchlorat — vielleicht treten dadurch elektrische Spannungen auf — eine der Zersetzung günstige Wirkung hervorzubringen. Es ist räthlich, die Retorte, wie es die Figur 27 zeigt, auf ein Drahtgitter zu stellen. Bei der Anwendung von Braunstein geht die Entwicklung zuweilen sehr rasch und es ist daher gut, damit nicht zu viel Verlust an Gas stattfinde, stets einige mit Wasser gefüllte Gefässe, um möglichst schnell wechseln zu können, vorräthig zu halten.

Es versteht sich von selbst, dass auch hier das Gas erst dann aufgefangen wird, wenn man sich durch die Probe mit dem glimmenden Span überzeugt hat, dass die Luft aus dem Apparate verdrängt ist.

Mittels obigen Schemas, welches die Zersetzung des Kaliumchlorats giebt, lässt sich leicht berechnen, wie viel von diesem Salz angewandt werden muss, um eine bestimmte Quantität Oxygengas darzustellen. — Angenommen, man wollte 10 Liter Oxygengas darstellen, so ergiebt sich die dazu nöthige Menge von Kaliumchlorat aus Folgendem:

Ein Liter Oxygen wiegt 1,4 Grm., 10 Liter wiegen daher 14 Grm.

Das Mischungsgewicht des Kaliums, K ist 39.

„ „ „ Oxygens, O „ 16.

„ „ „ Chlors, Cl „ 35,5.

Das Mischungsgewicht des Kaliumchlorats $K\,Cl\,O_3$ ist daher $= 39 + 35,5 + 3 \,.\, 16 = 122,5$.

Um 48 Gwth. Oxygen zu erhalten, muss man demnach 122,5 Gwth. Kaliumchlorat anwenden, zu 1 Gwth. Oxygen sind daher $\frac{122,5}{48}$ Gwthe. nothwendig und folglich zu 14 Gwthn. oder Grm. (= 10 Liter) $\frac{122,5}{48} \,.\, 14 = 25,7$ Grm. Kaliumchlorat.

Ausser den bisher besprochenen Methoden der Darstellung des Oxygengases giebt es noch verschiedene andere. Keine derselben hat jedoch praktisches Interesse, und die dabei vorkommenden chemischen Processe sind in der Regel so verwickelter Natur, dass wir ein näheres Eingehen auf dieselben bis zur speciellen Besprechung der dabei in Betracht kommenden Stoffe verschieben müssen.

Physik. Eigenschaften. **Physik. Eigenschaften.** Farbloses permanentes Gas. Dichte: 16; auf Luft = 1 bezogen: 1,1056. Das absolute Gewicht eines Liters Oxygengas ist: 1,433 Grm. 1 Liter Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur gegen 0,05 Grm. Oxygen. (Durch diese Eigenschaft ist das Leben der Wasserthiere bedingt).

Chem. Eigenschaften. **Chem. Eigenschaften.** Geruch- und geschmackloses Gas. Vereinigt sich mit den meisten Elementen direct, und von allen, Fluor ausgenommen, sind Oxygenverbindungen bekannt. Häufig findet die Vereinigung unter Licht- und Wärmeentwicklung statt (Verbrennung). Das Verbrennen der brennbaren Stoffe beruht auf der Vereinigung ihrer Bestandtheile mit dem Oxygen der Atmosphäre. Werden daher brennende Körper in reines Oxyengas gebracht, so fahren sie in demselben mit grosser Lebhaftigkeit fort zu brennen; denn es wird ihnen hier das Oxygen gleichsam im fünffach dichtern Zustand, als in der atmosphärischen Luft, die dem Volum nach nur $\frac{1}{5}$ Oxygen enthält, geboten.

Jeder chemische Process, welcher auf der Vereinigung von Oxygen mit irgend einem andern Körper beruht, wird im Allgemeinen Oxydation genannt. Eine Verbindung, welche durch die Vereinigung eines Elementes mit Oxygen entsteht, führt den allgemeinen Namen Oxyd.

Oxyd.

Das Oxygen ist für das Bestehen der lebenden Wesen, besonders der Thiere, unumgänglich nothwendig. Der ganze Athmungsprocess ist im Wesentlichen nichts anderes, als eine chemische Wechselwirkung des Oxygens mit gewissen Bestandtheilen des Blutes. Das Oxygen, welches durch den Athmungsprocess der Thierwelt verbraucht wird, wird durch die Pflanzen, der Atmosphäre wieder zugeführt. Sie nehmen den Stoff der durch das Athmen der Thiere hauptsächlich erzeugt wird und welchen man gewöhnlich Kohlensäure nennt, auf, und dunsten dafür im Sonnenlichte Oxygengas in reichlicher Menge aus.

Experimente, durch welche die Eigenschaften des Oxygens veranschaulicht werden.

Schiebt man von einem mit Oxygengas gefüllten und mit einer Glasplatte bedeckten Cylinder die Glasplatte horizontal zur Seite, so dass so wenig als möglich Luftbewegung eintritt, so bleibt das Oxygen, da sein specifisches Gewicht

grösser ist als das der atmosphärischen Luft, verhältnissmässig lange Zeit in dem Cylinder, ohne dass es sich mit atmosphärischer Luft vermengt. Man kann diess leicht daraus ersehen, dass ein glimmender Span, den man in die Mündung einführt, sich sogleich, d. h. schon in den obersten Schichten des gasigen Inhalts, entflammt. Wird der Span wieder herausgenommen, von Neuem glimmend eingeführt und zwar etwas tiefer, so entflammt er sich abermals, weil in dieser Schicht noch immer reines Oxygen vorhanden ist. Der Versuch kann auf diese Weise oft wiederholt werden. (Auf der Entflammung eines glimmenden Spans beruht sehr häufig das Erkennen eines Gases als Oxygen).

Führt man in einen mit Oxygen gefüllten Cylinder ein Stückchen Zündschwamm, welches an einem Draht befestigt ist und am untersten Ende glimmt, ein, so verbrennt dasselbe mit lebhafter Flamme. Ebenso verbrennt eine Cigarre, welche an einen Draht befestigt in das Gas eingeführt wird, mit lebhafter Flamme.

Wird Eisen an der Luft erhitzt, so läuft es blau an; wird es geglüht, so bedeckt es sich mit einer schwarzgrauen, allgemein als Hammerschlag bekannten Kruste; beides, das Blauanlaufen sowie die Krustenbildung, beruht auf einer Vereinigung des Eisens mit dem Oxygen der Luft, auf einer Oxydation oder Verbrennung des Eisens. Das Funkensprühen während des Schmiedens des Eisens beruht ebenfalls auf einer Verbrennung des Eisens. Es lösen sich kleine glühende Eisentheilchen durch den Schlag ab, und verbrennen während sie die Luft durchfliegen zu Eisenoxyd. Noch viel lebhafter als an der Luft ist aber das Verbrennen des Eisens in reinem Oxygengas. Um diess zu zeigen, befestigt man an das eine Ende einer in eine Gerade aufgebogenen starken Uhrfeder einen Kork, welcher in den Tubulus einer mit Oxygen gefüllten Glocke Figur 28 gut einpasst. An das andere Ende der Uhrfeder befestigt man mit einem dünnen Draht einige Stückchen Feuerschwamm oder noch besser einige Kohlensplitter, wie diess Figur 29 in natürlicher Grösse zeigt. Man macht nun die Kohlensplitter an ihren unteren Enden glühend, führt die Uhrfeder durch den Tubulus der Glocke in das Oxygengas ein, und verschliesst denselben zugleich mit dem die Uhrfeder tragenden Kork. Sobald die glühenden Kohlenstückchen mit dem Oxygengas in Berührung kommen, verbrennen dieselben mit intensiver Licht- und Wärmeentwicklung, und erhitzen die Uhrfeder so weit, dass sich das Eisen selbst mit dem Oxygen vereinigt. Die Verbrennung des Eisens nimmt unter starkem Funkensprühen einen verhältnissmässig raschen Verlauf. Das entstehende Eisenoxyd ist bei der Verbrennungshitze flüssig und fällt in Tropfen in das das Oxygen absperrende Wasser herab, wo es sogleich erstarrt. In dem Maasse als sich das Oxygen mit dem Eisen vereinigt, steigt das Niveau des Wassers in der Glocke, und trägt man nun Sorge, dass immer so viel Wasser in den Untersatz nachgegossen wird, dass keine Luftblasen in das Innere der Glocke eindringen können, so lässt sich ungefähr bemessen, wie viel Oxygen zur Oxydation des Eisens verbraucht wird. — Die Verbrennung der Uhrfeder kann natürlich auch in einer mit Oxygengas gefüllten Flasche vor-



Fig. 28.

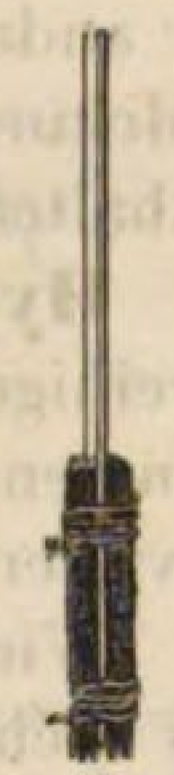


Fig. 29

genommen werden. Der Boden derselben muss dann aber wenigstens einige Zoll hoch mit Wasser bedeckt sein, damit das abtropfende Eisenoxyd schnell abgekühlt werde; aber trotzdem zerspringen die Flaschen sehr häufig. Sicherer ist es, den Boden der Flasche mit Sand zu bedecken und solche Flaschen dadurch mit Oxygen zu füllen, dass man dasselbe ähnlich wie beim Füllen mit trocknem Chlorgas durch eine lange Gasleitungsröhre, welche bis auf den Boden der Flasche reicht, in dieselbe eintreten lässt.

Um die durch's Sonnenlicht aus Pflanzen bewirkte Ausscheidung des Oxygens zu zeigen, verfährt man auf folgende Weise. In einen Cylinder (oder in eine hohe enge Glasglocke, Figur 30) bringt man irgend welche grüne Theile einer Pflanze, füllt denselben vollständig mit Wasser an, stellt ihn, ohne dass Luft eindringen kann (es geschieht diess am besten in einer pneumatischen Wanne) in eine flache etwas Sperrwasser haltende Schale und setzt die Vorrichtung dem directen Sonnenlichte aus. Nach kurzer Zeit bemerkt man, dass an den Blättern kleine Luftblasen, welche reines Oxygengas sind, auftreten, diese vermehren sich nach und nach und steigen, besonders bei gelindem Schütteln, in dem Cylinder in die Höhe und sammeln sich zu einer grössern Blase an.



Fig. 30.

Verhalten des Oxygens zu den elektropositiven Elementen, ins Besondere zum Hydrium.

Es sind zwei Verbindungen von Oxygen und Hydrium bekannt. Die eine Verbindung, das Wasser, enthält auf 1 Gwth. Hydrium 8 Gwthe. Oxygen, in der andern dagegen, dem sogenannten Wasserstoffsuperoxyd, sind auf 1 Gwth. Hydrium 16 Gwthe. Oxygen, also genau noch einmal so viel als im Wasser, enthalten.

Hydriumoxür:* H_2O; Wasser: [*HO*]. Oxygengas und Hydriumgas vereinigen sich nur unter gewissen Bedingungen direct mit einander; die gemengten Gase müssen entweder auf einen bestimmten Grad erhitzt oder mit gewissen Körpern in Berührung gebracht werden.

Wird die Vereinigung der Gase durch Wärme eingeleitet, so ist es durchaus nicht nothwendig, dass die ganze Menge derselben auf die bestimmte Temperatur gebracht wird, es genügt schon das Erwärmen einer einzelnen Stelle; denn die Wärme, welche dann durch die Vereinigung der beiden Gase in dieser Stelle entwickelt wird, ist so gross, dass sie auch die Nachbarstellen zur Vereinigung disponirt, und indem diese wieder auf ihre nächsten Schichten wirken, kommt es, dass von der Stelle, in welcher die Vereinigung eingeleitet wurde, sich dieselbe momentan durch die ganze Masse fortpflanzt. Aus der Vereinigung der beiden Gase entsteht zunächst Wassergas. Dasselbe ist durch die Reactionswärme im Moment des Entstehens in hohem Grade ausgedehnt; dadurch ist aber wiederum eine ungemein rasche Condensation der Gase bedingt, und eben hierauf beruht die heftige Explosion und der starke Knall, welcher die Vereinigung eines Gemenges von Oxygengas und Hydriumgas begleitet. Nur dann, wenn die Gase sehr verdünnt wären, z. B. dadurch,

* Ueber diese Benennung siehe weiter unten.

dass sie mit einem andern Gase, welches an der Vereinigung nicht Theil nimmt, gemengt wären, oder dadurch, dass eines der beiden Gase, Oxygengas oder Hydriumgas in allzugrossem Ueberschuss vorhanden wäre, würde die Bildung von Wasser nur in der direct erhitzten Stelle vor sich gehen; denn die an dieser Stelle auftretende Reactionswärme verliert dadurch, dass sie zugleich das überschüssige Gas erwärmt, so viel an Intensität, dass die benachbarten Schichten nicht die Temperatur erreichen, welche zu ihrer Vereinigung erforderlich ist. In einem solchen Falle müsste allerdings das ganze Gemenge erhitzt werden, was dadurch leicht erreicht werden könnte, dass man dasselbe durch eine glühende Röhre strömen lässt, in welcher dann die Wasserbildung vor sich geht.

Wir gehen nun, indem wir die Vereinigung des Hydriums und Oxygens in einem geschlossenen Raume besprechen, auf den schon Seite 13 beschriebenen Fundamentalversuch zurück. Figur 31 stellt eine in Cubikcentimeter eingetheilte Eudiometerröhre vor. (Diese Röhren werden aus dickwandigen Glasröhren angefertigt; in dem obern verschlossenen Ende sind zwei Platindrähte eingeschmolzen, deren innere Enden nur sehr wenig von einander entfernt sind). Die Röhre wird ganz mit Quecksilber gefüllt, mit dem Daumen verschlossen und umgekehrt in das Eudiometergefäss gestellt. Zum Füllen des Eudiometers dienen die zwei kleinen Figur 32 und Figur 33 abgebildeten Apparate. In der kleinen Röhre Figur 32 befindet sich ein Gemenge von gleichen Theilen Kaliumchlorat und Braunstein. Man bringt nun die Mündung der Gasleitungsröhre unter das Niveau des Quecksilbers des Eudiometergefässes, und leitet durch geeignetes Erwärmen die Oxygengasentwicklung ein. Kann man annehmen, dass durch dieselbe alle Luft aus der Röhre verdrängt ist, so bringt man die Mündung der Gasleitungsröhre, welche durch theilweises Zublasen sehr verengert ist, in die Oeffnung der Eudiometerröhre, lässt so einige Oxygenblasen in dieselbe emporsteigen und entfernt dann sogleich den Entwicklungsapparat. Man senkt nun die Eudiometerröhre so tief, dass das Niveau des Quecksilbers in derselben mit dem äussern in eine Ebene zu liegen kommt und liest das Volum des Oxygengases genau ab. Nehmen wir an, es betrüge 2,5 C.C. — In ähnlicher Weise bringt man das Hydriumgas in die Eudiometerröhre. In dem Fläschchen Figur 33 befindet sich nämlich etwas Zink und Wasser; man leitet die Hydriumgasentwicklung durch einige Tropfen Schwefelsäure ein, setzt die am äussern Ende verengerte Gasleitungsröhre auf, bringt dieses Ende, nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, unter die Mündung der Eudiometerröhre, lässt in diese ungefähr das doppelte Volum des Oxygens an Hydriumgas emporsteigen und entfernt dann sogleich den Hydriumentwicklungsapparat. Man senkt die Eudiometerröhre zum zweiten Mal so tief ein, dass das Niveau des Queck-


Fig. 31.


Fig. 32.


Fig. 33.

silbers in derselben mit dem äussern Niveau in eine Ebene zu stehen kommt und liest nun das in ihr enthaltene Volum des Gasgemenges genau ab. Angenommen dieses betrüge nun 8,1 C. C., so würde hieraus hervorgehen, dass mit den 2,5 C. C. Oxygengas 5,6 C. C. Hydriumgas gemengt sind. Lässt man nun durch diess Gasgemenge, wie es Figur 34 zeigt, einen elektrischen Funken schlagen, so wird sich beim abermaligen Einsenken der Eudiometerröhre und Ablesen des rückständigen Gasvolums herausstellen, dass diess genau 0,6 C. C. beträgt und eine anzustellende Prüfung erweist den Rückstand als reines Hydriumgas. Aus diesem Versuch geht also hervor, dass von den 5,6 C. C. Hydriumgas, welche in die Röhre gebracht wurden, nur 5 C. C. an der Reaction theil nahmen, sich mit den 2,5 C. C. Oxygengas vereinigten; und es ist somit nachgewiesen, dass sich Oxygengas und Hydriumgas im Verhältniss von 1 Vol. zu 2 Vol. mit einander zu Wasser vereinigen.

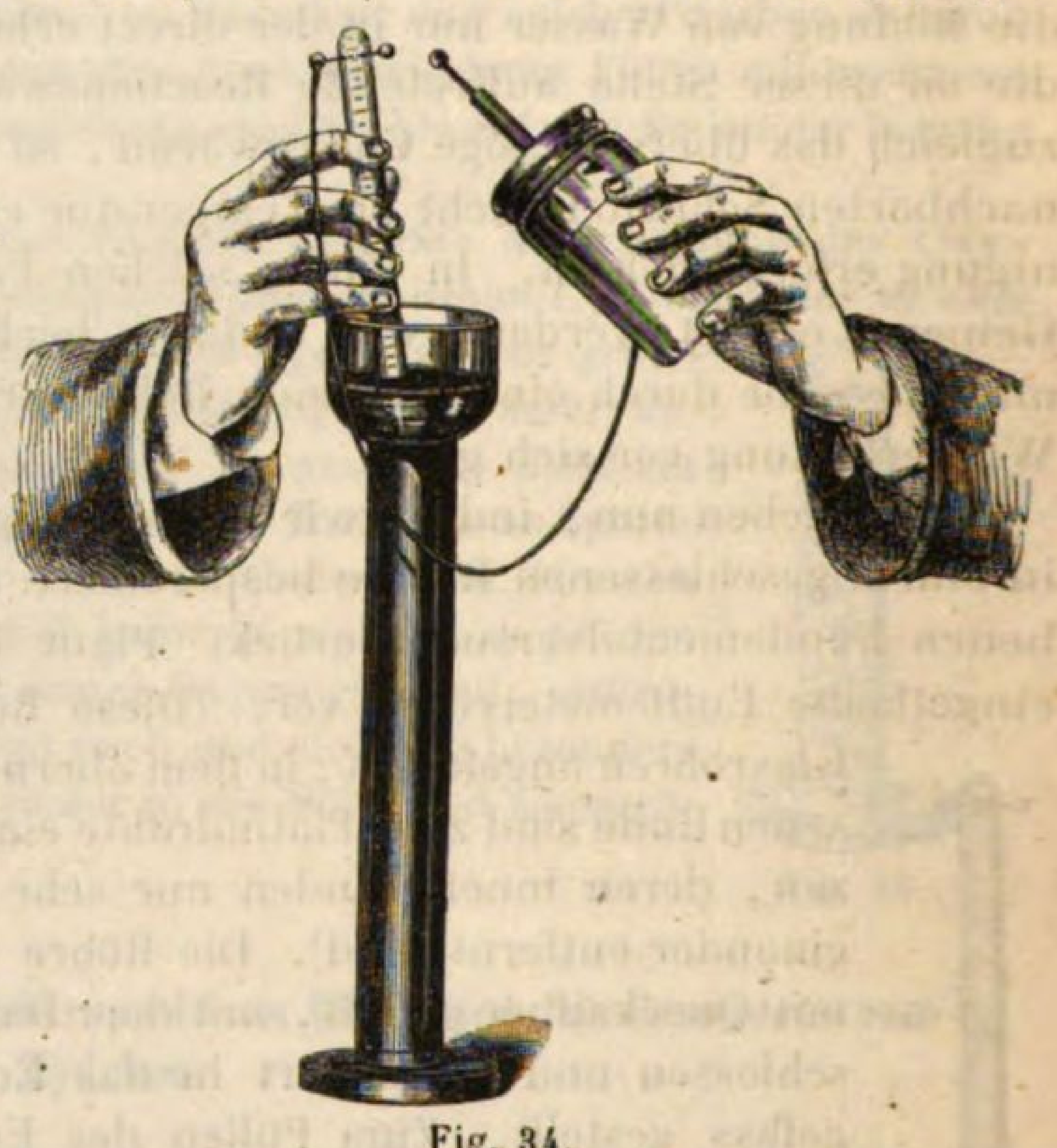


Fig. 34.

Wenn das Gemenge von Oxygengas und Hydriumgas im Eudiometer verpufft wird, so nimmt man zwar einen sehr merklichen Stoss, aber durchaus keinen Knall wahr, indem die Erschütterung der äussern Luft durch das die Eudiometerröhre schliessende Quecksilber verhindert wird, während, wenn die Verpuffung des Gasgemenges an freier Luft geschieht, dieselbe von einem sehr starken Knall begleitet ist. Nach dieser Eigenschaft führt auch das Gemeng in der Regel den Namen »Knallgas«.

Die bequemste Art die Explosion des Gases zu zeigen ist folgende: Man füllt eine mit Messinghahn versehene Glasglocke (siehe Figur 27) zu $\frac{1}{3}$ mit Oxygengas an und lässt dazu $\frac{2}{3}$ Hydriumgas treten. Nachdem die Glocke so gefüllt ist, schraubt man an ihren Hahn eine mit einem Messinghahn versehene leere Schweinsblase an, öffnet die beiden Hähne und füllt letztere, indem man die Glocke in das Wasser der pneumatischen Wanne senkt, mit Knallgas an, verschliesst den Hahn und schraubt ab. Verbindet man den Hahn mit einer geeigneten Röhre (Figur 35 zeigt die ganze Vorrichtung), so kann man, ähnlich wie mit reinem Hydriumgas (siehe Seite 49), Seifenblasen mit Knallgas anfüllen. Das Gemenge ist noch immer bedeutend leichter als die atmosphärische Luft, und die mit demselben gefüllten Blasen steigen daher rasch empor. Werden die Blasen während ihres Emporsteigens durch einen, an einen Stab befestigten, brennenden Wachsstock entzündet, so explodiren sie mit starkem Knall. (Der Hahn muss entweder schon vor dem Ablösen der Seifenblase oder gleich nach demselben geschlossen werden, damit nicht, wenn die Mündung der Röhre zufällig in die Nähe der

Flamme kommen sollte, der ganze Inhalt der Schweinsblase auf einmal explodire). Man kann auch durch directes Einblasen von Knallgas in das Seifenwasser eine grosse Menge Gasblasen anhäufen, und diese, nachdem der Hahn geschlossen und die Schweinsblase entfernt ist, durch einen glimmenden Span entzünden, wodurch man natürlich einen viel stärkern Knall erhält. (Die Knallgasseifenblasen lassen sich mit der Hand aus dem Becken nehmen, und indem man so mit derselben über ein Licht wegfährt, ohne alle Gefahr zum Explodiren bringen). — Um grössere Mengen Knallgas explodiren zu lassen, füllt man eine gewöhnliche Wasserflasche damit an, verschliesst sie mit einem gut passenden Kork und umwickelt sie mit einigen Handtüchern. Indem man nun mit der Hand den Kork abnimmt, bringt man das glimmende Ende eines Spans über die Mündung der Flasche, wodurch das Gasgemenge mit starkem Knall explodirt. (War die Flasche gut umwickelt, so ist das Experiment ganz gefahrlos und kein Zerspringen derselben zu befürchten. Ungeübte mögen diesen Versuch aber dennoch unterlassen). Etwas umständlicher, aber völlig gefahrlos ist folgendes Experiment. Figur 36 zeigt eine mit Knallgas gefüllte Schweins- oder Rindsblase und so vorgerichtet, dass ihr Inhalt durch einen elektrischen Funken zum Explodiren gebracht werden kann. Die Blase ist durch einen Kork, welchen Figur 37 in ungefähr $\frac{1}{1}$ natürlicher Grösse zeigt, luftdicht verschlossen. Dieser Kork ist dreifach durchbohrt. Durch die beiden äusseren Löcher gehen zwei Glasröhren, in welche zwei Drähte luftdicht eingekittet sind. Diese Drähte tragen an ihren obern Enden Oehre, und ihre unteren Enden sind so umgebogen, dass zwischen ihnen ungefähr ein Raum von 2 M.M. bleibt. In dem mittlern Loch befindet sich eine etwas weitere Glasröhre, durch welche das Füllen der Blase bewirkt wird. Man füllt die Blase entweder dadurch, dass man nach dem Augenmaass zuerst $\frac{1}{3}$ Oxygengas und dann $\frac{2}{3}$ Hydriumgas einströmen lässt, oder man mischt zuerst das Oxygengas und Hydriumgas im geeigneten Verhältniss in einer Glasglocke mit Hahn und bewirkt, indem man die mittlere Glasröhre des Korks mit dem Hahn durch ein Kautschuckrohr verbindet, die Füllung der Blase und verschliesst die Glasröhre durch einen kleinen Kork. Ist die Blase so weit vorbereitet, so wird sie an einem geeigneten Ort, an der Decke eines Zimmers, an einem geöffneten Fenster oder dergleichen aufgehängt und die beiden Oehre, wie es die Figur 36 zeigt, mit langen Drähten verbunden, so dass sie mit einer Leidnerflasche in Verbindung gebracht werden können. Wird die Leidnerflasche mittels dieser Drähte entladen, so springt in der Blase zwischen den beiden umgebogenen Drahtenden ein elektrischer Funke über und das Gas explodirt unter vollständiger Zerfetzung der Blase mit ungemein starkem Knall.



Fig. 35.



Fig. 36.

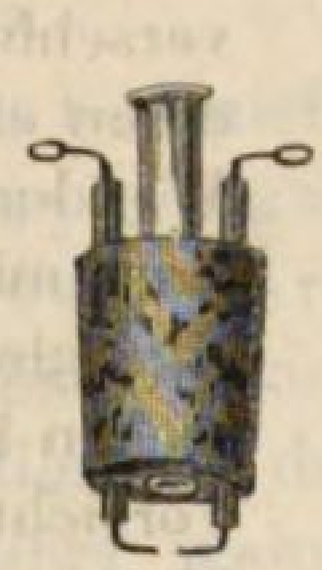


Fig. 37.

Da $\frac{1}{5}$ der atmosphärischen Luft aus Oxygengas besteht, so lässt sich auch durch Vermischen derselben mit Hydriumgas ein explosives Gemenge erhalten.

(Die andern $\frac{4}{5}$ der atmosphärischen Luft, das Nitrogengas, kommen dabei gar nicht in Betracht). Es ist bekannt, dass zur vollständigen Verpuffung in dem Gemenge auf 1 Vol. Oxygen genau 2 Vol. Hydriumgas vorhanden sein müssen; man muss also bei der Mengung des Hydriumgases mit atmosphärischer Luft, um den grössten Effect hervorzubringen, zu 2 Vol. Hydriumgas 5 Vol. atmosphärische Luft treten lassen (denn in 5 Volumen derselben ist nur 1 Vol. Oxygengas), und erhält so im Ganzen 7 Volume Knallgas, in welchen aber nur $\frac{2}{7}$ Hydriumgas und $\frac{1}{7}$ des Volums Oxygengas enthalten sind. Die Mengung wird einfach auf folgende Weise bewerkstelligt. Man füllt einen Glascylinder (von nicht zu dünner Wandung) ganz mit Wasser, stürzt ihn in einer pneumatischen Wanne um und lässt nun $\frac{2}{7}$, also nahezu $\frac{1}{3}$ seines Volums, Hydriumgas eintreten. Hierauf hebt man den Cylinder so weit, dass die atmosphärische Luft blasenweise eintritt. Ist der Cylinder auf diese Weise ganz mit Gas gefüllt, so verschliesst man seine Oeffnung noch unter dem Wasser mit der Hand, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne und bringt das Gasgemenge, während man die Hand von der Oeffnung des Cylinders entfernt, durch einen glimmenden Span zur Explosion. Ganz auf denselben Versuch gründet sich das unter dem Namen der elektrischen Pistole bekannte chemische Spielzeug. Die elektrische Pistole besteht aus einer Metallröhre, welche an dem einen Ende verschlossen und am andern mit einem Griff versehen ist. In die Wandung der Röhre ist ein Draht isolirt eingelassen, der fast bis an die gegenüberliegende Wandung reicht. Lässt man in den Lauf der Pistole, seine Mündung nach unten gekehrt, eine kurze Zeit aus irgend einer Oeffnung entweichendes Hydriumgas einströmen, so entsteht, vorausgesetzt, dass man nicht gar zu wenig oder zu viel Hydriumgas einströmen liess, ein explosives Gemenge. Man verschliesst nun die Mündung mittels eines Korks und bringt das Gemenge durch einen elektrischen Funken, den man zwischen dem eingekitteten Draht und der Wandung der Pistole überspringen lässt, zum Explodiren, wodurch dann der Kork mit grosser Kraft und starkem Knall fortgeschleudert wird. Beide Versuche sind gleich instructiv, indem sie zeigen, wie leicht explosive Gasgemenge entstehen können, und dass deshalb bei der Hydriumgasentwicklung, immer einige Vorsicht nothwendig ist. — Es ist immer rathsam, Hydriumgas, welches in einer Flasche entwickelt wird, vor dem Anbrennen oder Aufsammeln auf seine Reinheit zu prüfen. Zu diesem Zwecke giebt man dem Ende der Gasleitungsröhre eine lothrechte Richtung, schiebt über dieses Ende ein Proberöhrchen herab, zieht diess dann langsam in die Höhe und verschliesst es, sobald seine Mündung über das Ende der Gasleitungsröhre kommt mit dem Daumen. Das Proberöhrchen ist nun mit demselben Gase gefüllt, welches in der Entwicklungsflasche enthalten ist. Verbrennt das Gas ruhig, wenn es, während man den Daumen entfernt, mit einem brennenden Span entzündet wird, so kann an das Aufsammeln gegangen werden; schlägt aber die Flamme mit pfeifendem Knall in das Röhrchen hinein, so ist diess ein Zeichen, dass in der Entwicklungsflasche noch Knallluft vorhanden war, und man muss mit dem Auffangen oder Anbrennen noch einige Zeit warten. Diese Vorsicht und Probe ist nicht genug zu empfehlen, denn es sind durch Unterlassung derselben schon viele Verwundungen vorgefallen.

Ein hübsches instructives Experiment, welches die Leichtigkeit, Verbrennlichkeit des Hydriums und explosive Eigenschaft des Gemenges von Hydriumgas und atmosphärischer Luft zu gleicher Zeit zeigt, ist folgendes: Man füllt eine tubulirte Glasglocke vollständig mit Hydriumgas an und hebt sie lothrecht aus der pneumatischen Wanne empor. Das Hydriumgas bleibt seiner Leichtigkeit wegen in der Glocke, öffnet man nun den Tubulus, während man zugleich einen

brennenden Span darüber hält, so verbrennt das rasch emporsteigende Hydriumgas mit hoher Flamme und erlischt zuletzt mit einem dumpfen aber ziemlich starken Knall, weil während des Emporsteigens die untere Schicht des Hydriumgases sich mit atmosphärischer Luft gemengt hatte.

Unter den Körpern, welche durch die blosse Berührung mit einem Gemenge von Oxygengas und Hydriumgas die Vereinigung der beiden Gase veranlassen, steht das Platin oben an. In sehr sprechender Weise zeigt sich die Wirkung des Platins durch folgenden Versuch. Der Glascylinder Figur 38 ist am obern Ende durch einen Kork geschlossen. Durch diesen Kork gehen zwei Platindrähte, welche durch Siegellack luftdicht eingekittet sind und an ihrem innern Ende zwei Platinbleche tragen. Der Cylinder wird mit Wasser gefüllt und wie es die Figur zeigt, unten durch Wasser abgesperrt. (Dem Wasser setzt man etwas Schwefelsäure zu). Werden nun die äusseren Enden der Platindrähte mit den Leitungsdrähten einer Galvanischen Batterie verbunden, so entwickelt sich an den Platinblechen so lange Gas, als sie noch in die Flüssigkeit eintauchen, bis also die Platinbleche ganz von dem Gemenge aus 2 Vol. Hydriumgas 1 Vol. Oxygengas umgeben sind. Wird nun die elektrische Kette geöffnet und der Apparat sich selbst überlassen, so beginnt das Wasser allmälig wieder zu steigen und nach Verlauf einiger Zeit (vielleicht 6 Stunden) ist keine Spur von Gas mehr zu bemerken; denn es haben sich das Hydriumgas und Oxygengas durch blosse Berührung mit dem Platin wieder zu Wasser vereinigt. — Eine hinreichende Erklärung der Wirkung des Platins ist noch nicht vorhanden. Es ist aber als Thatsache bekannt, dass die Gase an der Oberfläche des Platins eine Verdichtung erleiden, und es ist daher wahrscheinlich, dass in dieser Verdichtung, so wie in einer zugleich auftretenden elektrischen Spannung, dadurch nämlich, dass das Hydrium in Berührung mit Platin noch stärker elektropositiv wird, die chemische Vereinigung bedingt ist. Selbst unter Wasser bewirkt Platin die Vereinigung der im Wasser absorbirten Gase. Die Wirkung des Platins wird einfach Contactwirkung genannt. In besonders hohem Grade besitzt diese vereinigende Wirkung das Platin in feinzertheiltem Zustand, als Platinschwamm oder Platinschwarz. Lässt man z. B. aus einer engen Röhre einen Strahl Hydriumgas ausströmen und hält ein Stückchen Platinschwamm in denselben, so erhitzt sich dieser bald so weit, dass er ins Glühen geräth, und so das ferner nachströmende Hydriumgas entzündet. (Das ausströmende Hydriumgas mengt sich nämlich schon bevor es mit dem Platinschwamm in Berührung kommt, mit atmosphärischer Luft. Das Oxygen derselben vereinigt sich in Berührung mit dem Platinschwamm mit dem Hydriumgas zu Wasser. Die dadurch frei werdende Wärme bringt den Platinschwamm zum Erglühen, was dann die Entzündung des Hydriumgasstroms zur Folge hat. Der Platinschwamm bietet dem Gasgemenge im Verhältniss zu seiner Masse, eine viel grössere Oberfläche dar,

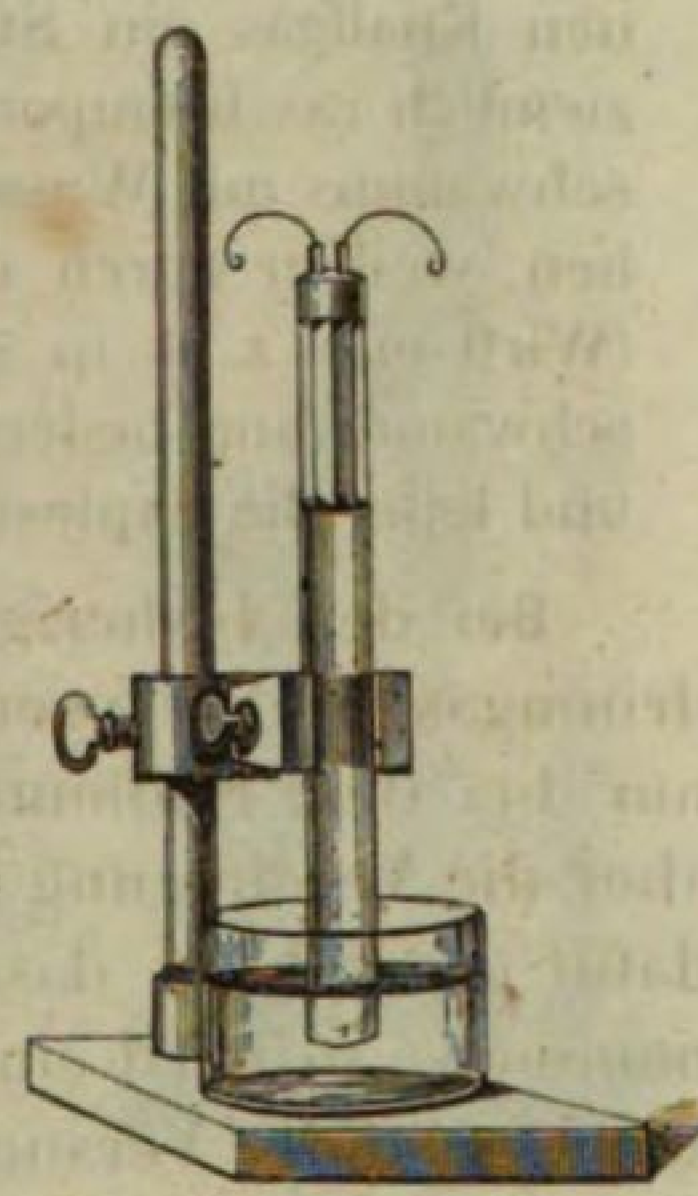


Fig. 38.

Contactwirkung.

als compactes Platin. Dadurch wird einerseits die stärkere Wirkung, andererseits aber auch die intensivere Hitze bedingt, indem bei einer viel grössern Oberfläche doch nur dieselbe Masse zu erwärmen ist). Diese merkwürdige Eigenschaft des fein zertheilten Platins wurde von *Döbereiner* im Jahre 1824 entdeckt. Auf diesem Verhalten gründet sich die Construction des allgemein bekannten Döbereiner'schen Feuerzeugs. (Näheres siehe unter Platin).

Lässt man zu in einer Röhre befindlichem mit Quecksilber abgeschlossenen Knallgas ein Stückchen Platinschwamm treten, so steigt das Quecksilber ziemlich rasch empor, und man sieht, wie sich die Röhre in der Nähe des Platinschwamms mit Wasser beschlägt. Der Platinschwamm geräth hier nicht in's Glühen, weil er durch das ihn berührende Quecksilber zu schnell abgekühlt wird. (Wirft man z. B. in einen mit Knallluft gefüllten Cylinder ein Stückchen Platinschwamm und bedeckt den Cylinder lose, so erglüht der Platinschwamm sehr bald und leitet die Explosion ein).

Bei den bisherigen Versuchen geht die Vereinigung des gemengten Hydriumgas und Oxygengas immer ohne merkliche Lichtentwicklung vor sich, nur bei dem Eudiometerversuch tritt ein schwacher Lichtschein auf. Wird aber die Vereinigung in einem vollkommen geschlossenen Raum, wo zugleich dafür gesorgt ist, dass keine Ableitung der Wärme stattfinden kann, vorgenommen, so wird eine sehr bedeutende Lichtentwicklung beobachtet. Diess zeigt folgender Versuch: An einer ungefähr 3 C. M. im Durchmesser haltenden Glaskugel (mit sehr starker Wandung) ist ein Tubulus mit Messingfassung angebracht. Durch die Messingfassung geht ein isolirter Draht, so dass in der Kugel ein elektrischer Funke erzeugt werden kann. Durch den Tubulus wird die Kugel mittels einer Compressionspumpe mit Knallgas gefüllt. Wird das Gasgemenge unter diesen Verhältnissen durch einen elektrischen Funken zur Vereinigung gebracht, so entsteht eine sehr intensive dem Glanz des Blitzes gleichende Lichterscheinung. In diesem Fall kann sich weder das gebildete Wassergas noch das die Vereinigung begleitende Licht auf einen grössern Raum verbreiten, weshalb letzteres hier mit solcher Intensität zum Vorschein kommt.

Vereinigung von Oxygen und Hydrium unter starker Lichtentwicklung.

Strömt Hydriumgas aus einer Oeffnung aus, so mengt sich dasselbe sogleich mit Luft und nur dieses Gemenge ist es, was sich durch einen glühenden oder brennenden Körper entzünden lässt. Hat sich das ausströmende Gas einmal entflammt, so brennt es ruhig weiter, auch wenn die Ursache der Entzündung entfernt wird; denn das nachströmende Hydriumgas, welches sich stets mit Luft mengt, wird nun durch die bei der Vereinigung des vorhergehenden Gemenges frei werdende Wärme selbst zur Vereinigung mit dem Sauerstoff der Luft disponirt. *

Das Product der Vereinigung von Hydrium und Oxygen ist Wasser. Es lässt sich diess sehr einfach dadurch zeigen, dass man über die Hydriumgasflamme einen kalten Körper z. B. ein Stück blankes Metall bringt. Dem Wassergas wird durch den kalten Körper so viel Wärme entzogen, dass es sich

* Ganz ähnlich ist der Hergang bei der continuirlichen Verbrennung irgend eines Gases.

condensirt und denselben mit einem Hauch von Wasser bedeckt. Besser noch tritt die Wasserbildung hervor, wenn man über die Hydriumgasflamme, wie diess Figur 39 zeigt, einen Glascylinder bringt. Derselbe beschlägt sich sogleich mit Wasser, und das Beschlagen nimmt so lange zu, als der Cylinder nicht zu heiss wird.

Findet zwischen der Grösse der Flamme und dem Durchmesser und der Höhe des Cylinders ein gewisses Verhältniss statt, so wird durch die Hitze der Flamme im Cylinder die emporsteigende Luft in regelmässige Schwingungen versetzt, so dass, wenn sich die Schwingungen schnell genug folgen, Töne erzeugt werden. — Führt man den Cylinder nach und nach über die Flamme herab, so kommt dieselbe zuerst in flackernde Bewegung, diese Bewegungen werden schneller und schneller, bis endlich der Ton auftritt. Durch die Verbrennungshitze wird nämlich in der Röhre ein Steigen der Luftschicht bewirkt. Unter gewissen Verhältnissen kann das Steigen so rasch werden, dass sich das Hydriumgas zu sehr mit atmosphärischer Luft mengt und deshalb bei der Verbrennung eine weniger intensive Hitze entwickelt, wodurch aber zugleich der Luftstrom geschwächt, und so wieder eine günstige Mengung von Hydriumgas und Oxygengas ermöglicht wird. Durch letztere ist jedoch sofort intensivere Verbrennungshitze, durch diese stärkerer Luftstrom, durch diesen abermals ungünstige Mengung, somit weniger intensivere Verbrennung, geringere Luftzufuhr wieder günstige Mengung u.s.f. bedingt. Hieraus ist ersichtlich, dass unter gewissen Verhältnissen die Luftsäule in der Röhre in Schwingungen versetzt werden muss, die, wenn sie schnell genug auf einander folgen, den Ton erzeugen. Durch Cylinder von verschiedenem Durchmesser, sowie durch die Stellung des Cylinders zur Flamme, d. h. jenachdem er mehr oder weniger herabgesenkt wird, lassen sich verschiedene Töne erzeugen. Auch in den geschlossenen Cylindern kommt die Luft in Schwingung und zum Tönen und zwar aus ganz ähnlichen Gründen. Die Flamme erlischt hier jedoch bald und zwar wegen des Mangels an Oxygen. Die auf die eine oder andere Weise erzeugten Töne sind sehr intensiv aber nichts weniger als angenehm, sie haben immer etwas Heulendes, aber trotzdem hat der Figur 39 abgebildete Apparat den Namen c h e m i s c h e H a r m o n i k a erhalten. (Es mag hier noch bemerkt werden, dass man nicht nur mit Hydriumgas, sondern auch mit jedem andern brennbaren Gas auf gleiche Weise Töne hervorbringen kann). *

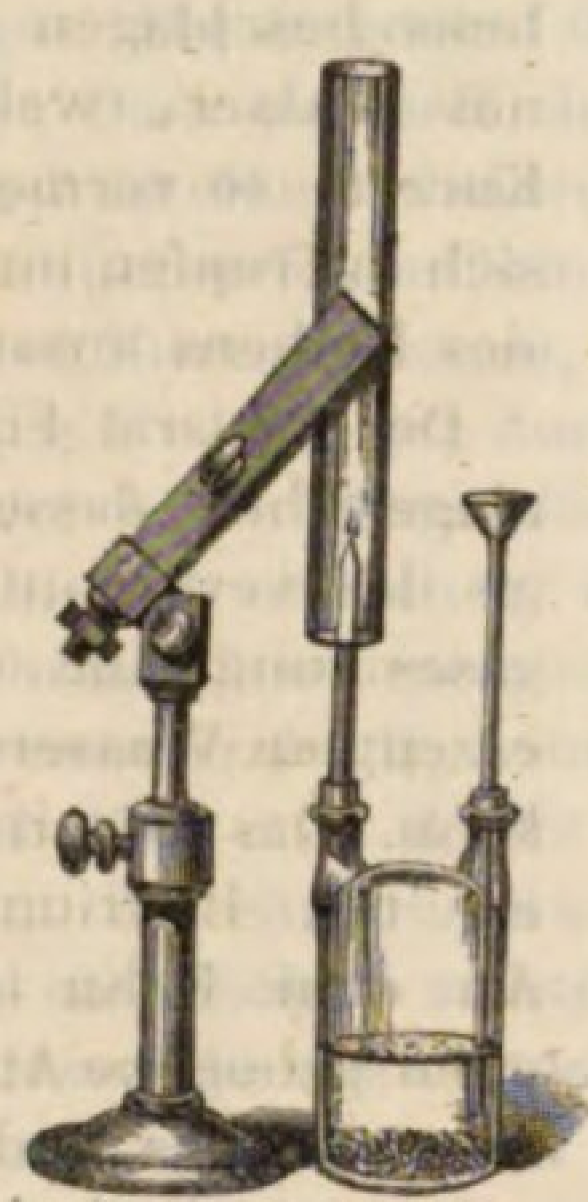


Fig. 39.

Figur 40 und 41 zeigen Apparate, durch welche sich die Wasserbildung beim Verbrennen des Hydriumgases an der Luft in etwas grösserm Maassstabe darthun lässt. Aus dem zweihalsigen Fläschchen Fig. 40 entwickelt sich ein

* Man entzünde das aus dem Fläschchen ausströmende Hydriumgas nicht eher als man sich überzeugt hat, dass dasselbe keine Knallluft mehr enthält. — Die Röhre, aus welcher das Hydriumgas ausströmt, sei möglichst weit, damit sich in derselben das mechanisch mit fortgerissene Wasser nicht als Flüssigkeitssäulchen absetzen könne, wodurch der Gasstrom ungleichförmig würde. Die Röhre ist an ihrem obern Ende in eine Spitze ausgezogen. Auch kann man in demjenigen Flaschenhals, welcher die Röhre trägt, gleich unter dem Kork etwas lockere Baumwollenwatte anbringen, welche das mechanisch mit weggerissene Wasser zurückhält. Bei engen Cylindern nehme man eine Flamme von 3 M.M., bei weitern Cylindern von 5 bis 8 M.M. Höhe.

schwacher Strom Hydriumgas. Das Gas wird durch Chlorcalcium * getrocknet und, wenn es keine Luft mehr enthält, bei der Mündung der etwas gebogenen Röhre entzündet. Das Flämmchen wird, so wie es die Figur zeigt, in einen Kolben eingeführt. Den Kolben bedeckt man, damit kein zu grosser Luftstrom entsteht, mit einem Trichter oder dergleichen. Die Wände des Kolbens beschlagen sich sogleich mit Wasser, welches sich in Kurzem so vermehrt, dass es sich in Tropfen im untern Theil des Kolbens ansammelt.

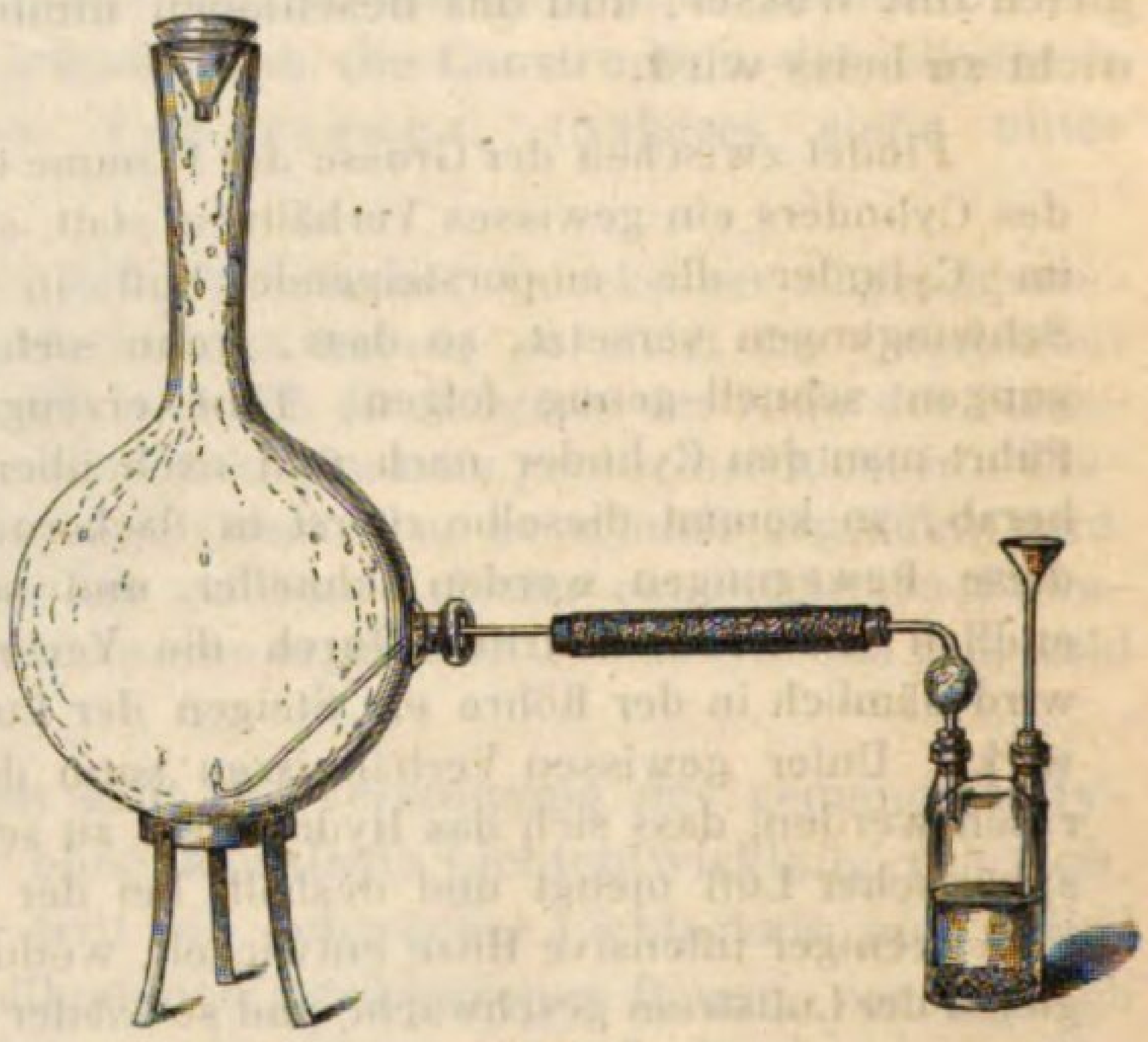


Fig. 40.

Der Apparat Figur 41 ist so eingerichtet, dass man die Menge des verbrannten Hydriumgases ungefähr mit der des erzeugten Wassers vergleichen kann. Das gläserne Gasometer ist mit Hydriumgas gefüllt. An dem Hahn ist eine nach oben gebogene Ausströmungsröhre für das Hydriumgas angebracht, und über das Flämmchen stellt man eine Glasglocke, wie es die Figur zeigt.

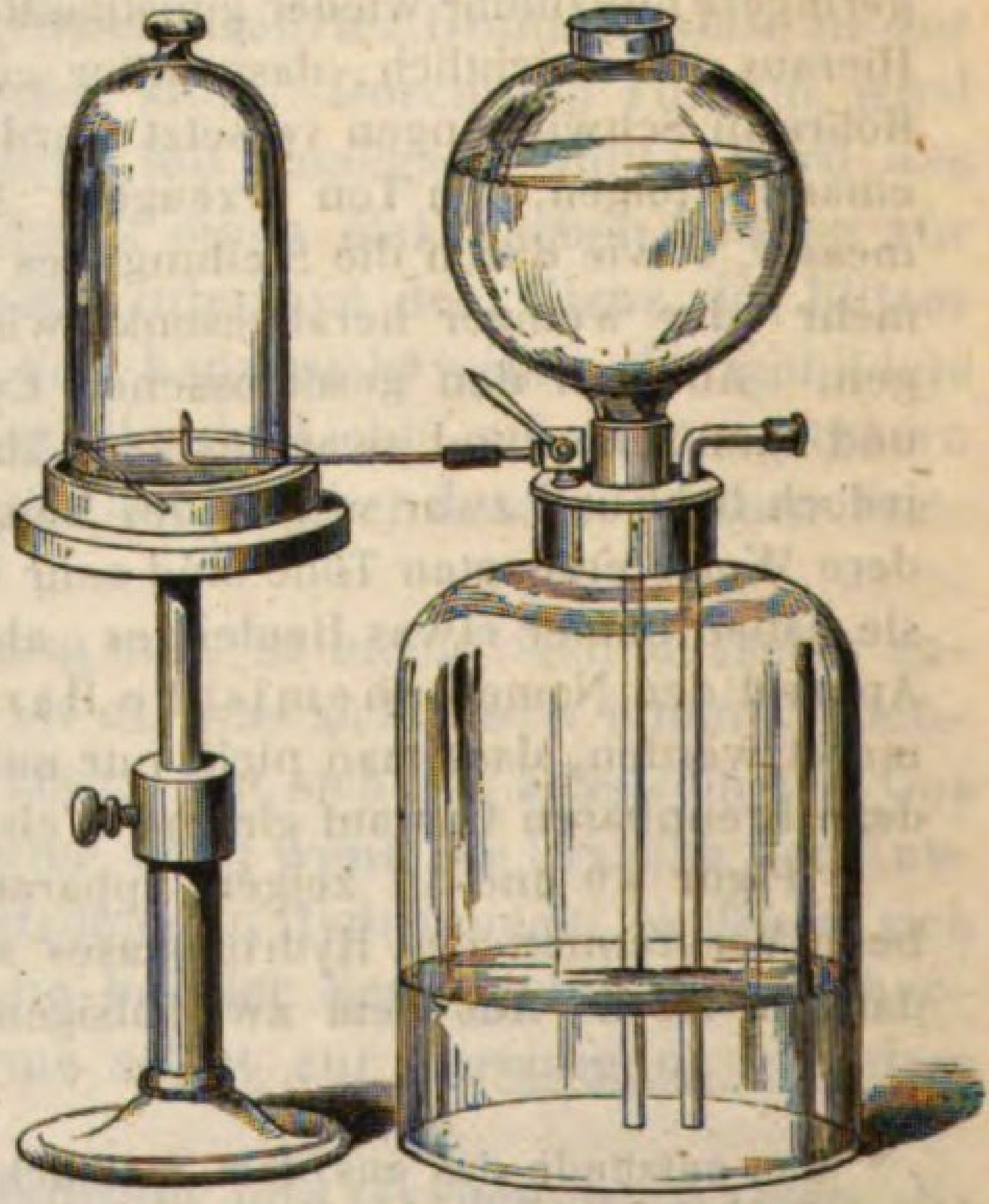


Fig. 41.

Die Bestimmung der Wärmemenge, welche beim Verbrennen einer gegebenen Menge Hydriums frei wird, ist eine rein physikalische Aufgabe, wir können daher hier nicht näher darauf eingehen. Es sei nur erwähnt, dass die praktische Ausführung im Allgemeinen darauf beruht, dass das Hydriumgas in einem Raum verbrannt wird, welcher von Wasser umgeben ist. Aus der Temperatur, welche dabei das Wasser annimmt und der Quantität des verbrannten Hydriums wird dann die Wärmemenge, welche beim Entstehen einer bestimmten Quantität Wasser frei wird, berechnet. Es wurde auf diese Weise gefunden, dass die frei werdende Wärme hinreicht, um die Temperatur der 34462fachen Quantität des entstandenen Wassers um 1^0 zu erhöhen. Man ist übereingekommen, die Wärmemenge, welche nöthig ist die

* Das Chlorcalcium hält das Wasser, welches während der Gasentwicklung mit verdunstet, zurück.

Temperatur eines Gewichtstheils Wasser z. B. 1 Grm. um 1 Grad zu erhöhen, als **Wärmeeinheit** zu bezeichnen, und man sagt daher wohl auch, dass bei der Bildung von 1 Grm. Wasser 34462 Wärmeeinheiten frei werden.

Obgleich die gesammte Wärmemenge, welche durch das Verbrennen eines bestimmten Gewichts Hydriumgas in atmosphärischer Luft frei wird, genau der gleich ist, welche durchs Verbrennen des Hydriums in reinem Oxygengas frei wird, so kann im ersten Falle doch nicht die Intensität hervorgebracht werden, wie durch das Verbrennen des Hydriums in reinem Oxygengas. Die Intensität der Hitze wird aus zwei Gründen geschwächt, erstens dadurch, dass das mit dem Oxygen der Luft gemengte Nitrogen Wärme aufnimmt, und zweitens dadurch, dass sich durch die Gegenwart der 5 Vol. Nitrogen die Verbrennungshitze auf einen grösseren Raum verbreitet. Will man eine möglichst intensive Hitze erzeugen, so muss das Nitrogen ausgeschlossen werden, d. h. man muss das Hydriumgas durch reines Oxygen verbrennen, und es sei hier bemerkt, dass durch die Anwendung geeigneter Apparate auf diese Weise die intensivste Wärme zu erreichen ist, welche durch Verbrennung und chemische Reaction überhaupt hervorgebracht werden kann. Die ganze Vorrichtung, durch welche die Verbrennung des Hydriums mittels Oxygen bewirkt wird, führt den Namen **Knallgasgebläse** oder **Hydro-Oxygengebläse**. Man hat verschiedene Formen derselben. Die einfachste und praktischste ist folgende: Man lässt das Hydriumgas durch eine Röhre ausströmen, welche in ihrem Innern eine zweite Röhre enthält, durch welche das Oxygengas ausströmt, so dass es von dem Hydriumgas ringförmig umgeben ist, und so leicht innige Mengung erzielt wird. Figur 42 zeigt diesen Theil der Vorrichtung, welcher gewöhnlich den Namen **Knallgasbrenner** führt, im verkleinerten Maassstab; Figur 43 in natürlicher Grösse und im Durchschnitt gezeichnet. Die



Fig. 42.

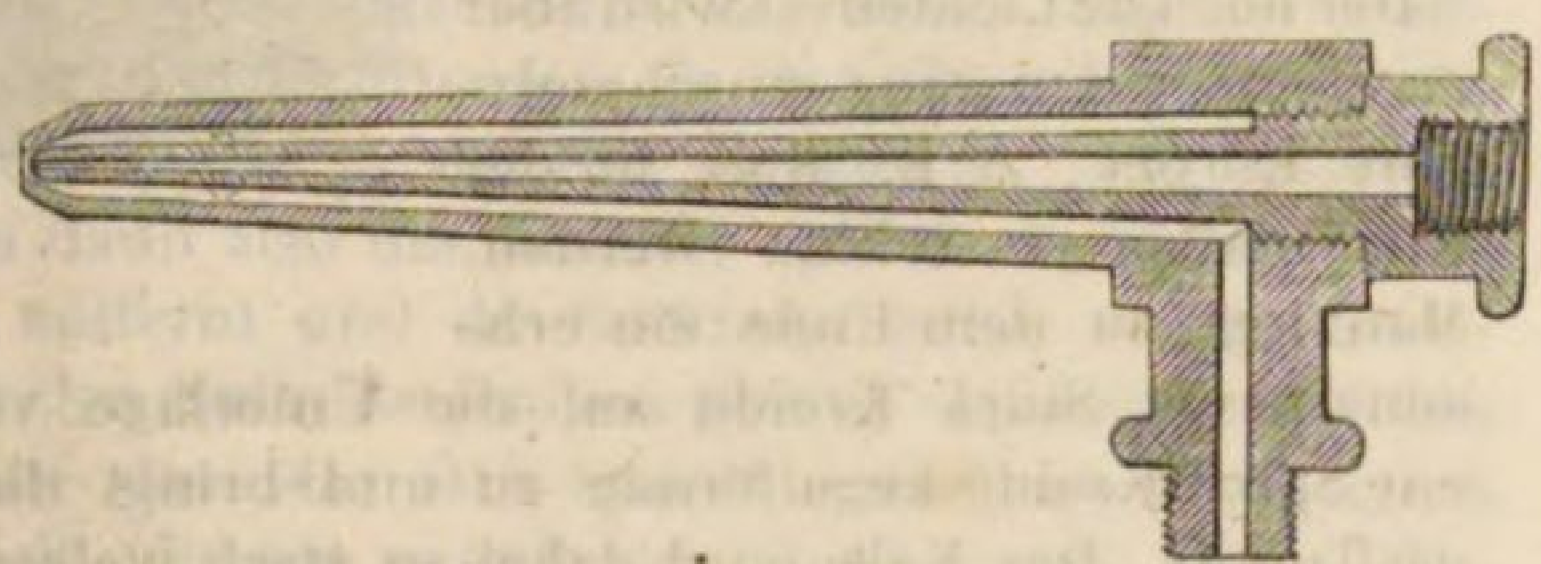


Fig. 43.

innere Röhre, welche das Oxygen zuführt, schraubt man direct an einen mit Oxygengas gefüllten Gasometer an, die Hydriumgasröhre dagegen verbindet man durch einen Kautschuckschlauch mit einem zweiten Gasometer, der mit Hydriumgas gefüllt ist. Figur 44 zeigt die ganze Vorrichtung. Das grössere der Gasometer ist mit Hydriumgas, das kleinere mit Oxygengas gefüllt; durch die Hähne der Gasometer kann die Menge der ausströmenden Gase genau regulirt werden.

Man öffnet zuerst den Hydriumgashahn und entzündet das ausströmende Gas. Nun erst wird das Oxygen durch Oeffnen des entsprechenden Hahns zugelassen; was sogleich eine Verkleinerung der Flamme zur Folge hat. Hat die Flamme ihr Minimum erreicht (unter welchen Umständen kaum mehr von einer Flamme die Rede sein kann), so hat die Hitze ihre grösste Intensität.

In dieser Flamme können die strengflüssigsten Stoffe in kurzer Zeit zum Schmelzen gebracht werden. Man hält diese Stoffe entweder mittelst einer mit Platinspitzen versehenen Zange oder bringt sie auf einer geeigneten Unterlage z. B. auf einem Stückchen Graphit, wie es die Figur zeigt, in die Flamme. Dem Gra–

phit giebt man eine prismatische Form, und versieht ihn auf der obern Fläche mit einer pfannenartigen Vertiefung, in welche man den zu schmelzenden Körper legt. (Auf diese Weise können Pfeifenthon, Quarz etc. in kurzer Zeit zum Schmelzen gebracht werden. — Manche Körper müssen, damit sie nicht zerspringen, zuvor langsam angewärmt werden.) Bringt man einen erwärmten Glasstab in die Flamme, so wird das Glas bald so flüssig, dass es abtropft. So wird auch Platin, welches zu den schwerschmelzbarsten Metallen gehört, wenn es in Form von selbst dicken Drähten in die Knallgasflamme gebracht wird, sehr schnell flüssig, ja es wird unter günstigen Verhältnissen so heiss, dass es unter Funkensprühen verdampft. Ebenso verdampfen Silber und andere Metalle, wenn sie auf einer Unterlage von Graphit oder Kalk (Kreide) erhitzt werden. Die Stoffe werden dabei so stark weissglühend, dass das Auge den Glanz nicht zu ertragen vermag.

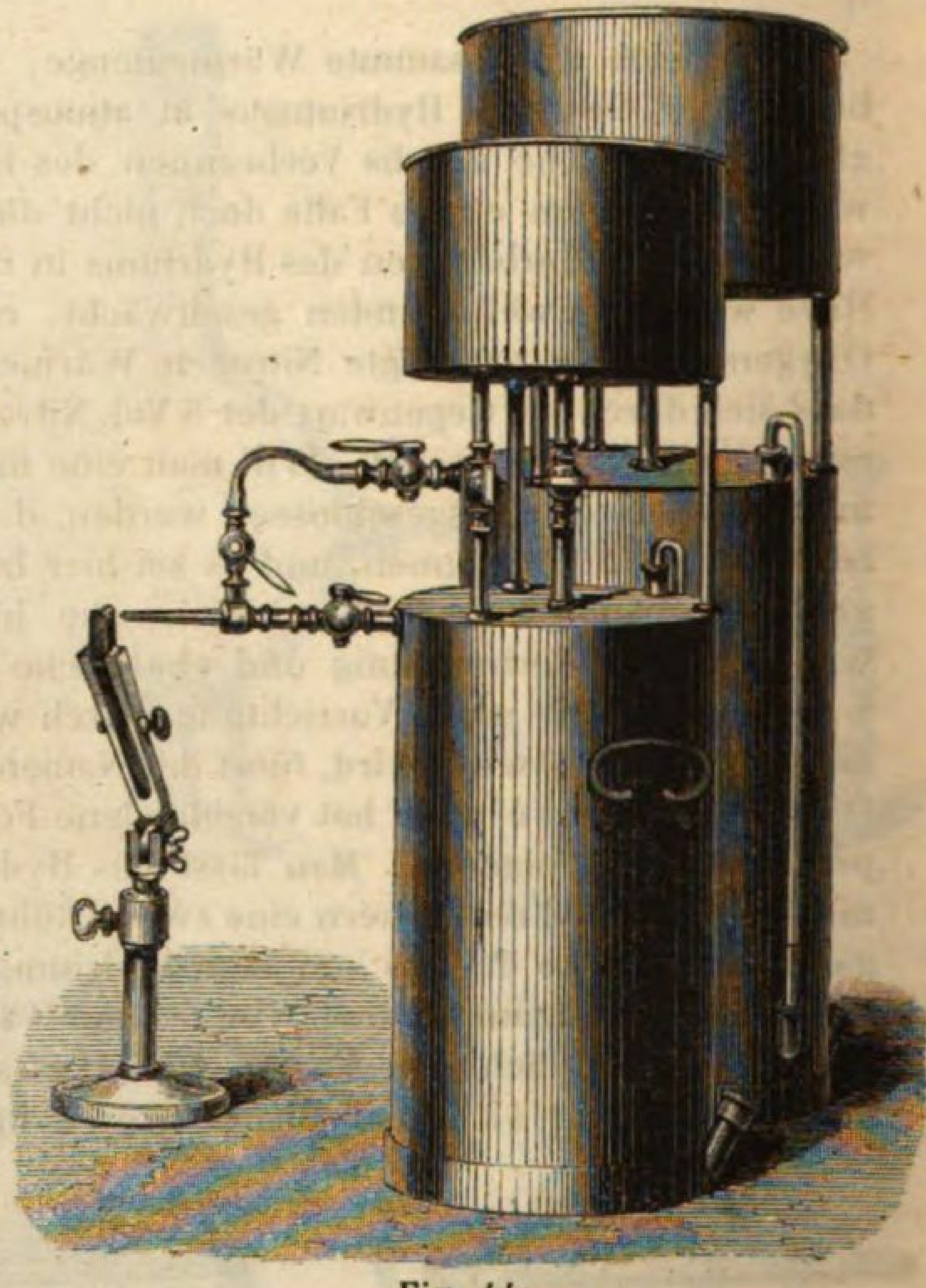


Fig. 44.

Der höchste Lichteffect wird aber erreicht, wenn ganz unschmelzbare Körper, z. B. Kalk in der Knallgasflamme erhitzt werden. Man legt zu dem Ende ein erbsengrosses Stück Kreide auf die Unterlage von Graphit, oder man schneidet ein Stück Kreide kegelförmig zu und bringt die Spitze des Kegels in die Knallgasflamme. Der Kalk wird dabei so stark weissglühend, dass das Licht dem der Sonne gleicht und dass eine Kerzenflamme auf einem weissen Hintergrund Schatten wirft. — Dieses Licht wurde von *Drummond* als Signallicht für Leuchtthürme empfohlen und führt deswegen auch den Namen Drummond'sches Licht. Bei einigen seiner Versuche war das Licht 15 Meilen weit sichtbar. (Ausserdem findet es auch Anwendung zur Hervorbringung der sogenannten Nebelbilder, *dissolving views*, und wird dann wohl auch Hydro-Oxygengas-Licht genannt).

Schliesslich möge hier noch kurz die Einrichtung eines Gasometers, wie sie in den Laboratorien fast ausschliesslich in Gebrauch sind, so wie die Füllung desselben mit einem Gase beschrieben werden. Figur 45 zeigt die Füllung eines Gasometers mit Hydriumgas. Ein solches Gasometer besteht im Wesentlichen aus zwei Gefässen, von welchen das untere grössere zur Aufnahme des Gases, das obere dagegen zur Aufnahme von Wasser bestimmt ist, durch welches das Gas beim Gebrauch aus dem untern Gefässe verdrängt wird. Das obere Gefäss steht mit dem untern durch zwei Röhren in Verbindung, welche beide durch Hähne verschliessbar sind. Die seitliche dieser Röhren, welche zugleich einen der drei Füsse bildet, auf welchem das obere Gefäss ruht, reicht bis auf den Boden des

Gasometers. Ausserdem ist das untere Gefäss, der Gasbehälter, noch mit einem Hahn, durch welchen man das Gas ausströmen lässt, so wie mit einer mit dem innern Raum communicirenden Glasröhre, durch welche man die Menge des im Behälter vorhandenen Gases beobachten kann, und endlich ganz unten am Boden des Gefässes mit einer kurzen, nach oben stehenden Röhre, durch welche die Füllung des Gasometers bewirkt wird, versehen. Bevor in das Gasometer Gas eingeleitet wird, muss dasselbe vollständig mit Wasser gefüllt werden. Zu dem Ende öffnet man die 3 Hähne und giesst in das obere Gefäss so lange Wasser, bis es bei dem zur Ausströmung des Gases bestimmten Hahne ausfliesst. Dieser Hahn wird nun geschlossen und noch so viel Wasser zugegossen, bis der Boden des obern Gefässes einige Zolle hoch damit bedeckt ist. Ist diess der Fall, so schliesst man auch die beiden andern Hähne und öffnet die untere Röhre, durch welche die Füllung bewirkt wird. Bringt man nun in diese Oeffnung die Gasleitungsröhre der Hydriumgasentwicklungsflasche, so fliesst aus der Oeffnung in dem Maasse, in welchem das Hydriumgas in den Gasbehälter eintritt, das Wasser aus. Hat man auf diese Weise so viel Gas eingeleitet, dass dasselbe unten zu entweichen beginnt, wo dann also der Behälter vollständig damit erfüllt ist, so wird die Gasleitungsröhre entfernt und die Oeffnung selbst verschlossen. Dagegen öffnet man aber sogleich den Hahn derjenigen Röhre, welche bis auf den Boden des Gasbehälters reicht, so dass das Gas immer unter einem gewissen Druck steht. Diess ist eine Vorsicht, die nie unterlassen werden soll; denn, lastet auf dem Gase kein Druck, so könnte, wenn das Gasometer an irgend einer Stelle nicht ganz luftdicht wäre, sich durch Diffussion im Gasbehälter ein explosives Gemenge bilden. Das Gasometer ist so zum Gebrauche fertig. Oeffnet man den Hahn der Röhre, welche sich in der Achse der beiden Gefässe befindet, so entweicht durch diese Röhre das Gas. Bringt man über die Oeffnung einen mit Wasser gefüllten Cylinder oder dergleichen, so kann man ihn auf diese Weise mit Gas füllen.

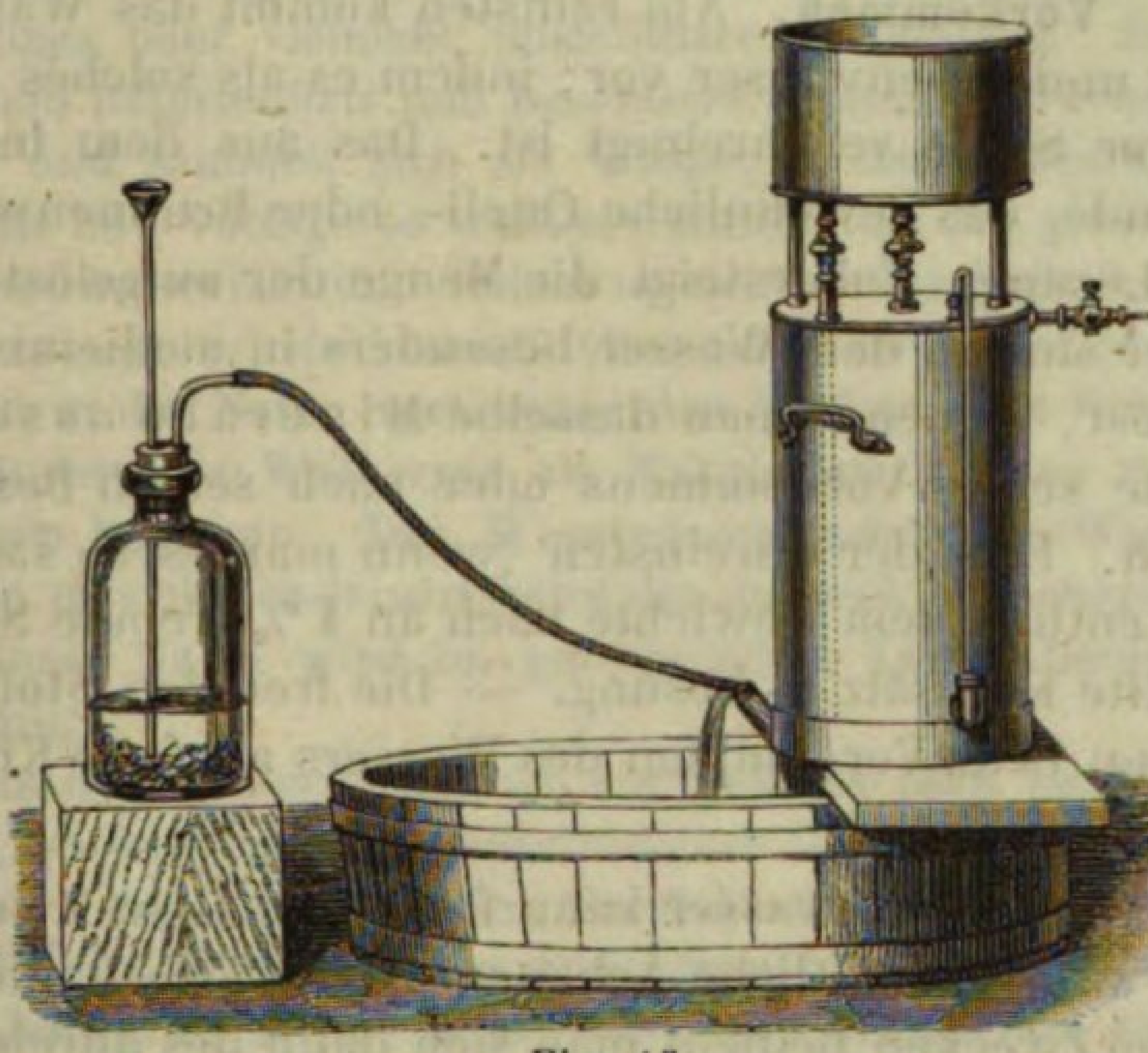


Fig. 45.

Wir haben bis jetzt die Erscheinungen besprochen, welche die Entstehung des Wassers aus seinen Bestandtheilen begleiten, wenden wir uns nun zur Betrachtung des Wassers selbst.

Geschichte. Im Jahre 1783 wurde von *Lavoisier* erkannt und bewiesen, dass das Wasser ein zusammengesetzter Körper sei und aus Hydrium und Oxygen bestehe. Es war zwar schon früher von andern Forschern beobachtet worden, dass beim Verbrennen ihrer sogenannten brennbaren Luft (dem Hydriumgas) Wasser gebildet wird, da sie aber das Hydriumgas noch nicht als

einen Bestandtheil des Wassers kannten, sondern für etwas ganz Anderes hielten, so konnte man vor *Lavoisier* auch keine richtige Vorstellung von der Verbrennung und dem Product derselben haben.

Vorkommen. Am reinsten kommt das Wasser in der Natur als Schnee, Eis und Regenwasser vor; indem es als solches nur durch Spuren einiger anderer Stoffe verunreinigt ist. Das aus dem Innern der Erde zu Tage kommende, das gewöhnliche Quell- oder Brunnenwasser, enthält mehrere Salze in Lösung. Uebersteigt die Menge der aufgelösten Salze eine gewisse Grenze, oder sind in dem Wasser besonders in medicinischer Beziehung wichtige Salze gelöst, so nennt man dasselbe Mineralwasser und giebt ihm je nach dem Orte seines Vorkommens oder nach seinen Bestandtheilen verschiedene Namen. Eins der unreinsten (wenn man es so sagen darf) ist das Meerwasser. Es enthält dem Gewichte nach an 4 % fremde Stoffe, worunter weit über die Hälfte Kochsalz in Lösung. — Die fremden Stoffe bleiben (mit Ausnahme der Gase) beim Verdampfen des Wassers als feste Kruste zurück (Kesselstein, Seesalz etc.).

Destillation des Wassers.

Das Regenwasser kann für die meisten Zwecke als reines Wasser gelten, für wissenschaftliche Arbeiten ist es jedoch noch nicht rein genug. Zu solchen Zwecken bedient man sich dann des durch Destillation aus reinem Quell- oder Brunnenwasser erhaltenen Wassers, das als solches den Namen Aqua destillata führt.

Figur 46 veranschaulicht eine Destillation in der einfachsten Form. Die Retorte ist zur Hälfte mit gewöhnlichem Brunnenwasser gefüllt. Diess wird durch untergelegte glühende Kohle nach und nach bis zum Sieden erhitzt. Schon lange vor Beginn des Siedens zeigen sich im Wasser Gasbläschen. Diese rühren theilweise von dem Entweichen der vom Wasser absorbirten Luft her, theilweise sind sie jedoch auch das Product der Zersetzung eines im Wasser gelösten Kalksalzes, des sogenannten doppelt kohlensauren Kalks, wodurch zugleich im Wasser eine milchige Trübung, welche durch das Ausscheiden von einfach kohlensaurem Kalk bedingt ist, eintritt. Beim weitern Erhitzen bilden sich endlich am Boden der Retorte grössere Gasblasen, welche aber unter Geräusch immer wieder verschwinden. Diese Blasen bestehen aus Wasserdampf, indem die Stelle, an welcher sie entstehen, nun bis zu 100° erhitzt ist; aber der an dieser Stelle entstehende Wasserdampf wird durch das übrige Wasser, welches noch nicht ganz bis zu 100° erwärmt ist, sogleich wieder condensirt. Erst wenn die ganze Wassermasse bis auf 100° erwärmt ist, werden die am Boden auftretenden Gasblasen nicht mehr



Fig. 46.

condensirt, sondern steigen durch das Wasser empor und bedingen so die wallende Bewegung, das eigentliche Sieden oder Kochen. Vor dem eigentlichen Sieden zeigt der innere nicht mit Wasser gefüllte Theil der Retorte einen Beschlag von Wasser; aber dieser verschwindet bald und die Retorte enthält dann nur siedendes Wasser und durchsichtiges oder vielmehr unsichtbares Wassergas. Das Wassergas wird theilweise in dem Retortenhals und besonders in dem als Vorlage dienenden Kolben condensirt, und sammelt sich als Wasser in demselben an. Bald wird aber auch Retortenhals und Vorlage so weit erwärmt, dass der grösste Theil des Wassergases als solches entweicht und indem es sich an der Luft condensirt, als Nebel oder Wolken zum Vorschein kommt. (Das auf diese Weise condensirte Wasser stimmt mit den in der Natur vorkommenden Wolken und Nebel überein, indem sowohl das condensirte Wassergas als Nebel und Wolken aus mikroskopischen Wassertröpfchen bestehen. Der Wasserdampf oder das Wassergas ist unsichtbar, erst wenn er sich condensirt, wird das dadurch entstehende Wasser als Nebel sichtbar. Dieser Nebel wird im gewöhnlichen Leben häufig, jedoch fälschlich, Dampf genannt).

Wird die Vorlage mit einem nassen Tuch bedeckt, auf welches man beständig kaltes Wasser fliessen lässt, so wird dadurch vollständigere Condensation des Wassergases bewirkt. Im Grossen erreicht man diese Condensation durch sogenannte Kühlapparate. Figur 47 zeigt einen solchen Destillirapparat. Er besteht im Wesentlichen aus einer kupfernen Blase mit Helm, welche in einem Ofen eingemauert ist. Aus der Blase werden die Wasserdämpfe durch ein kupfernes Rohr

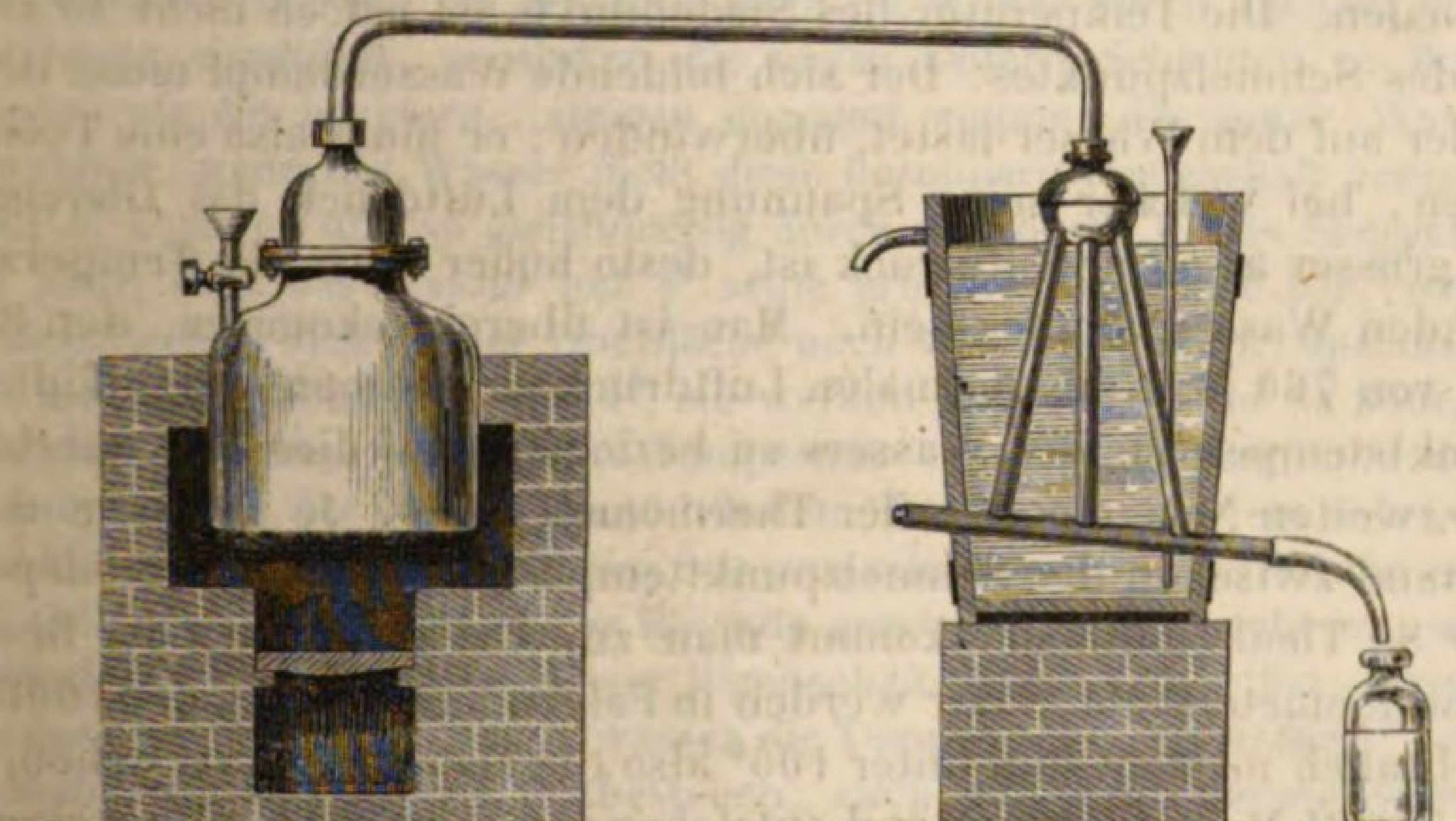


Fig. 47.

in den Kühler geleitet. Der Kühler besteht aus einem Röhrensystem, welches von kaltem Wasser umgeben ist. Statt dieser Röhren hat man häufig ein schraubenförmig gewundenes Rohr; allein jenes System hat den Vortheil, dass es sich viel leichter reinigen lässt. Das Wasser im Kühlfass wird durch den sich condensirenden Wasserdampf erwärmt; man muss es daher von Zeit zu Zeit durch kaltes erneuern; noch besser aber ist, beständig kaltes Wasser einströmen zu lassen. In letzterem Fall lässt man das kalte Wasser durch eine Trichterröhre auf den Boden des Kühlgefässes eintreten; das erwärmte Wasser strömt dann oben durch eine seitliche Oeffnung des Kühlfasses ab.

Physik. Eigenschaften. Das Wasser krystallisirt im hexagonalen System und zwar als Eis in einer doppelt sechsseitigen Pyramide, in einer sechsseiti- Physik. Eigenschaften.

gen Säule oder im Rhomboeder, kommt aber nur höchst selten in deutlich ausgebildeten Krystallen vor. Als Schnee tritt das Wasser in sehr verschiedenen Formen auf, deren Grundform aber ebenfalls die sechsseitige Säule ist. Wenn das Wasser vom flüssigen in den starren Zustand übergeht, dehnt es sich sehr bedeutend aus. 916 Gwth. Eis nehmen denselben Raum ein, wie 1000 Gwth. Wasser und das spec. Gew. des Eises auf Wasser = 1 bezogen ist demnach = 0,916. (Das Eis schwimmt daher auf Wasser. Auf der Vergrösserung des Volums, wenn das Wasser in Eis übergeht, beruht das Zerspringen von Gefässen, Felsen etc. durch gefrierendes Wasser). Das Eis ist unter allen starren Körpern der, welcher sich durch Temperaturänderung am meisten ausdehnt oder zusammenzieht. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität und äusserst schlechter Wärmeleiter. — Die Temperatur, bei welcher das Eis in den flüssigen Zustand übergeht, wird = 0° gesetzt, und ist einer der Normalpunkte der Thermometerscala. (Schmelzendes Eis hat unter allen Umständen dieselbe Temperatur. Es kann nicht wärmer als 0° werden, denn alle Wärme, welche weiter zugeführt wird, wird zur Aenderung des Aggregatzustandes verbraucht, wird von dem schmelzenden Eis gebunden. Auch das Wasser kann, so lange noch Eis mit ihm in Berührung ist, nicht wärmer als 0° werden; denn diese freie Wärme würde ein Schmelzen des Eises bedingen und dadurch zugleich ein Binden von Wärme). Wird das Wasser weiter erhitzt, so beginnt es endlich zu sieden. Die Temperatur des Siedepunkts ist jedoch nicht so constant, wie die des Schmelzpunktes. Der sich bildende Wasserdampf muss den Luftdruck, der auf dem Wasser lastet, überwinden; er muss also eine Temperatur annehmen, bei welcher seine Spannung dem Luftdruck das Gleichgewicht hält; je grösser also der Luftdruck ist, desto höher muss die Temperatur des auftretenden Wasserdampfes sein. Man ist übereingekommen, den Barometerstand von 760 M.M. als normalen Luftdruck zu nehmen und auf diesen die Siedepunktstemperatur des Wassers zu beziehen. Auf diese Weise erhält man also den zweiten Normalpunkt der Thermometerscala. Je nachdem man nun den Abstand zwischen der Schmelzpunkttemperatur und dem Siedepunkt in 100 oder 80 Theile eintheilt, kommt man zur Celsius'schen oder Reaumur'schen Thermometerscala. (Wir werden in Folgendem nur von der 100theiligen Scala Gebrauch machen und unter 100° also die Temperatur verstehen, welche dem bei 760 M.M. Barometerstand entstehenden Wasserdampf zukommt).

Um eine bestimmte Quantität Eis von 0° in Wasser zu verwandeln, ist gerade so viel Wärme nöthig, als um dieses Wasser von 0° auf 79° zu erwärmen. Oder, wenn man 1 Gwth. Eis von 0° mit 1 Gwth. Wasser von 79° mischt, entstehen 2 Gwth. Wasser von 0°. Nun nannten wir die Wärmemenge, welche 1 Gwth. Wasser um 1° erwärmt, **eine** Wärmeeinheit. 1 Gwth. Wasser von 79° besitzt 79 solcher Wärmeeinheiten im freien Zustand. Diese 79 Wärmeeinheiten wurden aber durch 1 Gwth. Eis von 0°, während er in Wasser übergeht, gebunden; und wir sagen daher, dass 1 Gwth. Wasser von 0° 79 Wärmeeinheiten gebunden enthält. Die gebundene Wärme verschwindet für das Thermometer; sie kommt erst dann wieder zum Vorschein, wenn das Wasser in Eis übergeht. Dieses Freiwerden kann auf folgende Weise durch das Thermometer nachgewiesen werden. Das Wasser hat nämlich die Eigenschaft, bei

vollkommener Ruhe bis auf — 10° sich abkühlen zu lassen, ohne dass es in den starren Zustand übergeht. Die Krystallisation wird aber unter diesen Umständen durch Erschütterung etc. sogleich eingeleitet, und ein eingetauchtes Thermometer zeigt, dass die beginnende Krystallisation von einem plötzlichen Steigen der Temperatur bis zu 0° begleitet ist. Da aber zu gleicher Zeit die Eisbildung beginnt, so kann die Temperatur nicht über 0° steigen und ebenso kann die weitere Eisbildung nur dadurch stattfinden, dass das Wasser an seine Umgebung Wärme abgeben kann.

Wird Wasser über seinen Gefrierpunkt erwärmt, so zeigt es die merkwürdige Eigenschaft, dass es nicht dem allgemeinen Gesetz der Ausdehnung folgt, sondern dass es sich bis zu einer Temperatur von 4° erwärmt, stetig verdichtet, sich zusammenzieht, so dass also das Wasser bei 4° seine grösste Dichtigkeit hat. Ueber 4° erwärmt folgt es wieder dem Gesetz der Ausdehnung, bis es endlich bei der Temperatur, die wir eben durch 100° bezeichnen, gasförmig wird. Die Dichtigkeit des Wassers bei 4° wurde für flüssige und starre Körper als Einheit angenommen.

Die so eben besprochene Anomalie des Wassers ist für den Haushalt der Natur von der grössten Wichtigkeit; denn auf ihr beruht es, dass unsere Seen und Flüsse im Winter nur an der Oberfläche und nicht durch ihre ganze Masse durch gefrieren. Werden die Wassermassen im Winter durch die Luft oder durch Ausstrahlung abgekühlt, so sinken die obern kältern Schichten zu Boden, die wärmern, als die leichtern, steigen dagegen empor; die ganze Wassermasse würde daher, wenn das Wasser nicht diese besondere Eigenschaft besässe, endlich auf 0° kommen und so gleichmässig durch und durch in Eis übergehen. Dadurch aber, dass das Wasser bei 4° seine grösste Dichtigkeit hat, werden die Schichten, welche sich an der Oberfläche noch weiter abkühlen, specifisch leichter als die untern Schichten von 4°, sie werden also nicht mehr zu Boden sinken, die unteren Schichten werden ihre Temperatur von 4° behalten, und die Eisbildung kann nur an der Oberfläche stattfinden. Da das Eis aber ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so kann von oben aus nur sehr langsam Abkühlung stattfinden und diese muss endlich, wenn das Eis eine gewisse Dicke erreicht hat, so gut wie Null werden. Die Bedeutung dieser Eigenschaft erhellt von selbst, denn nur dadurch, dass auf dem Boden der Gewässer die Temperatur nicht unter 4° sinkt, kann das Leben der Wasserthiere fortbestehen; auch würde die Sonnenwärme während eines Sommers nicht hinreichen, die im Winter gebildeten Eismassen wieder aufzuthauen.

Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei 4° ist die Einheit des französischen Gewichtssystems und heisst ein Gramm. Der Raum, welchen 1000 Grm. Wasser von 4° einnehmen, heisst ein Liter.

Um Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen, sind nach unserer Definition von Wärmeeinheit (siehe oben S. 14 Anmerkung) 100 solcher Wärmeeinheiten nöthig. Alle weiter zugeführte Wärme wird gebunden, indem das Wasser aus dem tropfbar flüssigen in den elastisch flüssigen Zustand übergeht. Wenn Wasser in Gasform übergeht, so nimmt das Gas den 1700fachen Raum des Wassers ein. — Der aus 1 Gwth. Wasser erhaltene Dampf von 100° ist im Stande, die Temperatur von 540 Gwth. Wasser, in welche er geleitet wird,

Bayerische Staatsbibliothek München

um 1^0 zu erwärmen, daraus folgt, dass 1 Gwth. Wassergas 540 Wärmeeinheiten gebunden enthält. (Auf der Eigenschaft des Wassers bei gewöhnlichem Luftdruck nicht wärmer als 100^0 zu werden, beruht in den Laboratorien seine Anwendung zu den sogenannten Wasserbädern).

Gasdichte. Die Dichte des Wassergases ist = 9. Durch den directen Versnch wurde das specifische Gewicht desselben auf Luft = 1 bezogen zu 0,622 gefunden, woraus sich die Dichte auf Hydriumgas bezogen zu 8,98 berechnet.

Wie oben ausführlich dargethan wurde, vereinigt sich 1 Gemenge von 2 Vol. Hydriumgas und 1 Vol. Oxygengas geradeauf zu Wasser. Das Gemenge der 3 Vol. Gas wiegt genau 18mal so viel als 1 Vol. Hydriumgas, und 1 Vol. des Gemenges wiegt daher 6mal so viel als 1 Vol. Hydriumgas. — Aus unserm Versuch geht aber hervor, dass 1 Vol. Wassergas nicht 6mal, sondern 9mal so schwer ist als 1 Vol. Hydriumgas, dass also bei der Vereinigung der Gase eine Condensation stattgefunden hat und zwar müssen sich die 3 Vol. des Gasgemenges auf 2 Vol. Wassergas condensirt haben.

Würde man z. B. in einem Eudiometer 2 C. C. Hydriumgas und 1 C. C. Oxygengas verpuffen und hierauf das ganze Eudiometer auf 100^0 erwärmen, so dass das gebildete Wasser gasförmig würde, so würde sich zeigen, dass sich die 3 Volume des Gasgemengs zu 2 Vol. Wassergas condensirten. 2 Vol. Wassergas wiegen daher genau so viel als 3 Volume des Gasgemenges und daher ist die Dichte des Wassergases $= \frac{2 + 16}{2} = 9$.

Bei der Betrachtung der Verbindungsverhältnisse der elektronegativen Monode mit dem Hydrium stellte sich heraus, dass 1 Vol. eines elektronegativen Monods sich stets mit 1 Vol. Hydrium und zwar ohne Condensation vereinigt; dass z. B. aus der Vereinigung von 1 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Hydriumgas 2 Vol. Hydriumchlorürgas entstehen; hier dagegen finden wir, dass sich 2 Vol. Hydriumgas und 1 Vol. Oxygengas bei ihrer Vereinigung auf 2 Volume condensiren; und so wird sich in der Folge ganz allgemein als Gesetz herausstellen: dass, wenn sich Gase nach gleichen Volumen vereinigen, keine Condensation eintritt, dass aber, wenn sich Gase nach ungleichen Volumen vereinigen, Condensation und zwar fast immer auf 2 Volumen stattfindet.

Condensationsgesetz.

Von diesem Gesetze sind nur sehr wenig Ausnahmen bekannt. Wir werden auf dieselben bei der speciellen Besprechung der betreffenden Gase aufmerksam machen. Es sei jedoch hier im Voraus bemerkt, dass in den meisten Fällen die Untersuchungen noch nicht so weit gediehen sind, dass jene Ansnahmen mit Sicherheit als solche festgestellt sind. Würden durch genauere Untersuchungen jene Ausnahmen bestätigt, so würde obiges Gesetz zwar zur Regel herabsinken, aber dennoch von ausserordentlicher Wichtigkeit bleiben, da es unter hundert Fällen gewiss neun und neunzig mal Anwendung finden kann.

Nach unsern Polar- oder Volumformeln lässt sich mittels dieses Gesetzes sehr einfach die Dichte der zusammengesetzten Gase berechnen, wenn ihre Mischungsgewichte bekannt sind. Denn da die Formel und somit das Mischungsgewicht in den meisten Fällen 2 Volumen der gasförmigen Verbindung entspricht, so hat man, um die Dichte zu finden, das Mischungsgewicht nur durch 2 zu dividiren; z. B. HCl = 36,5 = 2 Vol. Gas; die Dichte des Hydriumchlorürgases ist daher

Bayerische Staatsbibliothek München

$\frac{36,5}{2} = 18,25$. — $H_2O = 18 = 2$ Vol. Gas; die Dichte des Wassergases ist daher $\frac{18}{2} = 9$.

Das Wasser hat, wie fast alle flüssigen Körper, die Eigenschaft, sich schon weit unter seinem Siedepunkt in Gas zu verwandeln. Man bezeichnet diesen Wechsel der Aggregatsform unterhalb des Siedepunktes im Allgemeinen durch Verdunsten. Diese Eigenschaft kommt nicht nur dem Wasser, sondern auch dem Eise zu. Die Verdunstung findet sowohl im luftleeren als lufterfüllten Raume statt, und zwar ist die Menge des Wassergases, welches sich bei einer bestimmten Temperatur in einem bestimmten Raume bilden kann, gleich gross, der Raum mag luftleer oder schon mit einem andern Gase erfüllt sein. Der Verdunstung wird also nur durch Wassergas, nicht durch ein anderes Gas eine Grenze gesetzt. Ist in einem Raume so viel Wassergas vorhanden, als der bestimmten Temperatur nach vorhanden sein kann, so heisst derselbe, oder das Gas in demselben, gesättigt. Wird eine mit Wassergas gesättigte Luft abgekühlt, so scheidet sich daraus ein der Abkühlung entsprechender Theil tropfbar flüssig in kleinen Tröpfchen ab. (Auf demselben Vorgange beruht die Bildung von Nebel und Wolken).

Wird bei einer gewissen Temperatur in die Toricelli'sche Leere Wasser gebracht, so bildet sich in derselben eine dieser Temperatur entsprechende Menge Wassergas, wodurch das Quecksilber um ein Bestimmtes fällt. Das Wieviel drückt die Tension des Wassergases bei jener Temperatur aus. Dasselbe findet statt, wenn zu einem über Quecksilber befindlichen Gase Wasser gebracht wird. Es bildet sich auch hier eine dem Raum und der Temperatur entsprechende Menge Wassergas, und der Raum, welchen das ursprüngliche Gas einnahm, zeigt sich demnach um ein Bestimmtes vermehrt. Beistehende Tabelle giebt die Tension des Wassergases zwischen 0^0 und 20^0. Tension des Wassers.

Temperatur.	Tension in Millimetern.	Temperatur.	Tension in Millimetern.	Temperatur.	Tension in Millimetern.	Temperatur.	Tension in Millimetern.
0^0	4,6	6^0	7,0	11^0	9,8	16^0	13,5
1^0	4,9	7^0	7,5	12^0	10,4	17^0	14,4
2^0	5,3	8^0	8,0	13^0	11,1	18^0	15,3
3^0	5,6	9^0	8,5	14^0	11,9	19^0	16,3
4^0	6,1	10^0	9,1	15^0	12,7	20^0	17,4
5^0	6,5						

Diese Tabelle findet immer Anwendung, wenn Gase untersucht werden (d. h. ihr Volum bestimmt wird), welche, wie es in der Regel der Fall ist, mit Wassergas gesättigt sind. Es sei z. B. das Volum eines Gases über Wasser oder über Quecksilber, in letzterem Falle bei Gegenwart von etwas Wasser, damit das Gas sicher gesättigt ist, bei 744 M. M. Barometerstand und bei einer Temperatur von 17^0, als 20 C. C. erfüllend abgelesen worden. Aus der Tabelle ergiebt sich die Tension des Wassergases bei 17^0 als 14,4 M. M. Mit Wassergas von dieser Tension ist also das Gas vermischt und das reine Gas würde daher einer Quecksilbersäule von nur 744,4 — 14,4 M. M. = 730 M. M. Höhe das Gleichgewicht halten; und es ist jetzt nur noch die Frage, welchen Raum nehmen 20 C. C.

bei 730 M. M. Barometerstand gemessen ein, wenn sie einem Druck von 744,4 M.M. das Gleichgewicht halten? Wenn bei 730 M.M. Druck das Gas 20 C.C. beträgt, so würde es bei 1 M.M. Druck 20.730 C.C. und bei 744,4 M.M. Druck $\frac{20.730}{744,4}$ = 19,6 C.C. betragen. Die 20 C.C. Gas bestehen daher, wenn sie bei 17° mit Wassergas gesättigt sind, aus 19,6 C.C. des zu bestimmenden Gases und aus 0,4 C.C. Wassergas.

Auf der Eigenschaft des Wassers schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gas übergehen zu können, beruht das Trocknen feuchter Gegenstände. Die Schnelligkeit des Trocknens hängt von der Temperatur und dem Luftwechsel ab; denn es ist nöthig, dass die mit Feuchtigkeit gesättigte Luft so schnell als möglich von dem feuchten, zu trocknenden Gegenstand entfernt wird. Im luftleeren Raum bildet sich zwar nicht mehr Wassergas, als im lufterfüllten, aber dennoch wirkt er sehr günstig für die Verdunstung, indem sie in ihm viel rascher vor sich geht. Bringt man in den luftleeren Raum noch einen Körper, welcher das erzeugte Wassergas immer wieder wegnimmt, z. B. Vitriolöl, so hat man dadurch ein Mittel, schon unter 100° das Wasser ziemlich leicht zu verdunsten oder Körper ziemlich schnell zu trocknen, von dem in den Laboratorien sehr häufig Anwendung gemacht wird.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Es wurde oben schon ausführlich besprochen, dass das Wasser durch Elektrolyse in 2 Vol. Hydriumgas und 1 Vol. Oxygengas zerlegt wird, so wie dass es sich nach diesen Verhältnissen wieder aus seinen Bestandtheilen erzeugen lässt. Aus diesem Grunde geben wir ihm die Volum- oder Polarformel: H_2O. (Es sei hier nur noch bemerkt, dass das Wasser sich, ausser durch den elektrischen Strom, auch durch sehr hohe Hitzegrade, z. B. beim Schmelzpunkte des Platins, in seine Bestandtheile zerlegen lässt. Diess Verhalten ist höchst merkwürdig, da ja grade durch Wärme die Wiedervereinigung der Bestandtheile bewirkt wird; allein wir begegnen solchen Fällen in der Chemie häufig, und haben schon in der Bildung und Zersetzung des rothen Quecksilberoxyds ein ganz ähnliches Verhalten kennen gelernt, nur dass dort die beiden Hitzegrade, durch welche die Vereinigung und dann die Trennung erfolgt, viel näher beieinander liegen).

Tritt Wasser mit einem der stark elektropositiven Metalle in Wechselwirkung, so wird aus ihm das Hydrium deplacirt, indem jenes Metall an seine Stelle tritt. Es ist diess eine ganz ähnliche Reaction, wie wir dieselbe schon oben, bei der Wechselwirkung des Hydriumchlorürs, -bromürs und -iodürs und verschiedener Metalle näher betrachtet haben. Fassen wir nun als Beispiel das Verhalten eines der elektropositivsten Metalle, des Natriums, gegen Wasser näher in's Auge und zwar zunächst den Fall, wo das Wasser in grossem Ueberschuss ist.

Natrium und Wasser.

Wirft man ein Stückchen Natrium auf Wasser, so schmilzt es fast augenblicklich und rollt dann unter Hydriumgasentwicklung als Metalltropfen, welcher immer mehr an Volum abnimmt, bis er endlich ganz verschwindet, auf der Oberfläche des Wassers umher. Das Natrium ist specifisch leichter als Wasser, sinkt also nicht in demselben unter, und indem es mit dem Wasser in Wechselwirkung tritt, wird so viel Wärme frei, dass das Natrium schmilzt. Das sich entwickelnde Hydrium entweicht gasförmig, während sich die

Natriumverbindung, in dem Maass als sie entsteht, im überschüssigen Wasser auflöst. Um das Hydriumgas aufsammeln zu können, stellt man den Versuch ungefähr in folgender Weise an: Der Cylinder in der pneumatischen Wanne Figur 48 ist vor Beginn des Versuchs ganz mit Wasser gefüllt. Man hebt ihn nun so weit empor, dass sein Rand gerade noch unter dem Niveau der pneumatischen Wanne bleibt, und bringt mittels einer Pincette ein Natriumstückchen (von ungefähr $\frac{1}{2}$ Gramme im Gewichte) so rasch als möglich unter die Mündung des Cylinders. Das Natrium steigt in dem Cylinder empor und das Wasser im Cylinder fällt in dem Maasse als das Hydriumgas durch Natrium deplacirt wird, bis das Natrium endlich ganz verschwunden ist.

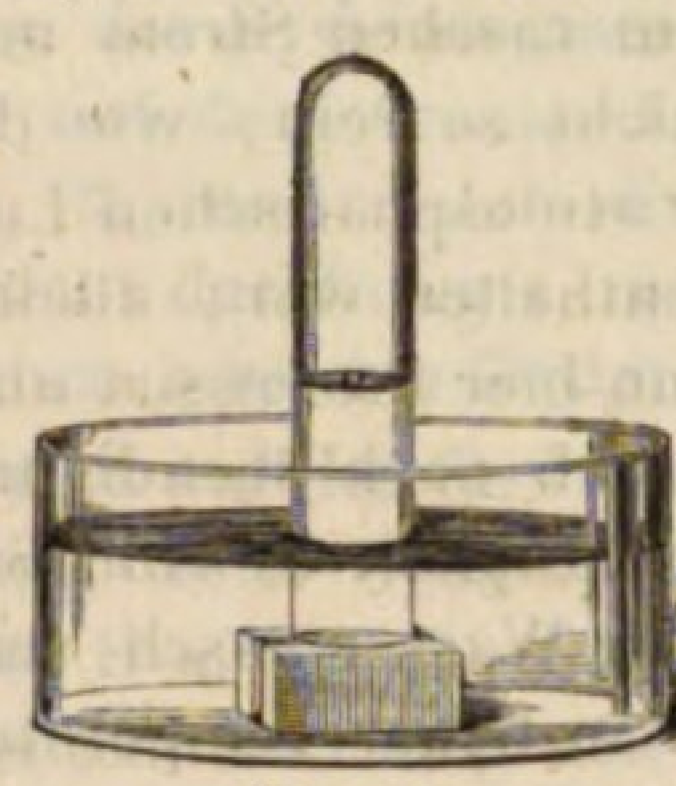


Fig. 48.

Angenommen, das Natrium, welches wir in den Cylinder brachten, hätte 0,6 Grm. gewogen und es wären durch dasselbe 292 C. C. Hydriumgas entwickelt worden, so lässt sich daraus leicht berechnen, wie viel Gewichtstheile Natrium sich auflösen müssen, damit 1 Gwth. Hydrium frei werde. Wir wissen aus Obigem, dass 1000 C.C. Hydriumgas 0,0893 Grm. wiegen, 292 C. C. Hydriumgas wiegen daher 0,0000893 . 292 Grm. und da um diese Menge abzuscheiden, 0,6 Grm. Natrium erforderlich waren, so sind zu 1 Grm. Hydrium $\frac{0,6}{0,0000893 \, . \, 292} = 23$ Grm. Natrium nöthig. — Es sind also 23 Gwthe. Natrium 1 Gwth. Hydrium aequivalent und, wie wir später sehen werden, ist 23 in der That als Mischungsgewicht des Natriums zu betrachten. Es wird durch: Na bezeichnet.

Um das sich entwickelnde Gas auf Hydrium zu prüfen, verschliessen wir den Cylinder, nachdem die Reaction beendigt ist, noch unter dem Niveau der pneumatischen Wanne durch eine Glasplatte, kehren ihn um und nähern seiner Mündung, während die Platte entfernt wird, einen brennenden Span, worauf das Hydrium mit grosser Flamme verbrennt. (Die Flamme ist in diesem Fall durch Spuren vorhandenen Natriums gelb gefärbt).

Wir wiederholen nun den Versuch, aber unter Bedingungen, unter welchen sich das Schicksal des Natriums besser verfolgen lässt. Es dient dazu der kleine Fig. 49 abgebildete Apparat. Die Einrichtung erhellt aus der Abbildung von selbst. Der Cylinder in der pneumatischen Wanne ist vor Beginn des Versuchs ganz mit Wasser gefüllt; in dem kleinen Kölbchen befinden sich 10 bis 20 Grm. Wasser. Man wirft in das Kölbchen ein Stückchen Natrium * und setzt in demselben Moment den gutschliessenden Kork mit Gas-



Fig. 49.

* Das Natrium kann auch in ein Stückchen Papier eingewickelt sein. (Man nehme statt Natrium nicht Kalium).

leitungsröhre, welche unter dem Cylinder mündet, auf. Das sich entwickelnde Hydriumgas entweicht nun aus der Mündung der Gasleitungsröhre in einem raschen Strom und sammelt sich im Cylinder an. Dieses Gas ist zwar nicht so rein, wie das beim vorigen Versuch erhaltene, da es noch mit der atmosphärischen Luft gemengt ist, welche im Kölbchen und in der Röhre enthalten war; allein hierauf kommt es bei diesem Versuche weniger an; denn hier interessirt uns hauptsächlich die Beschaffenheit der Flüssigkeit, welche sich nach Beendigung der Reaction in dem Kölbchen vorfindet. Wird diese Flüssigkeit in eine Silber- oder Platinschale gebracht und das überschüssige Wasser rasch verdampft, so hinterbleibt ein weisser Rückstand, welcher in hoher Temperatur zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmilzt und beim Wiedererkalten zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Durch die genauesten Versuche wurde gefunden, dass dieser Körper auf 1 Mgt. Oxygen gerade 1 Mgt. Natrium und 1 Mgt. Hydrium enthält, weshalb wir ihm die Polarformel: Na H, O geben. Wir nehmen an, dass dieser Körper dadurch aus dem Wasser enstanden ist, dass aus ihm 1 Mgt. Hydrium abgeschieden wurde und an die Stelle desselben 1 Mgt. Natrium getreten ist.

Lassen wir auf diesen Körper in geschmolzenem Zustand noch 1 Mgt. Natrium einwirken, so wird dadurch das zweite Mgt. Hydrium deplacirt, und es hinterbleibt ein Körper, dessen Zusammensetzung durch die Formel: Na_2O gegeben ist. Diese Formel ist der des Wassers H_2O ganz analog und es wird durch dieselbe angezeigt, dass in dieser Natriumverbindung die 2 Mgte. Natrium im Gegensatz zu dem 1 Mgt. Oxygen genau dieselbe Function haben, welche den 2 Mgtn. Hydrium in dem Wasser zukommt.

Wie wir nun oben für die Verbindungen, welche auf 1 Mgt. des monodigen Chlors 1 Mischungsgewicht oder Aequivalent irgend eines Metalls enthalten, den allgemeinen Namen Chlorür einführten, so nennen wir dem entsprechend in der Folge alle Metall-Oxygenverbindungen, welche auf 1 Mgt. des diodigen Oxygens 2 Mischungsgewichte oder Aequivalente irgend eines Metalls enthalten: Oxüre. — Die allgemeine Formel der Oxüre ist demnach

Oxüre. $MeMe'O$, worin Me und Me' je 1 Mischungsgewicht irgend eines Metalls bedeutet, und es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die Formel Me_2O nur ein specieller Fall der allgemeinern ist, indem hier die beiden Mischungsgewichte durch ein und dasselbe Metall vertreten sind.

Wir nennen daher nach diesen chemischen Formeln das Wasser: Hydriumoxür, H_2O; die so eben besprochene Natriumoxygenverbindung: Natriumoxür, Na_2O und dasjenige Oxür, welches 1 Mgt. Natrium neben 1 Mgt. Hydrium enthält: Natrium-Hydriumoxür, Na H, O. (Wollte man auch im Namen ausdrücken, dass im Hydriumoxür und Natriumoxür 2 Mgte. Hydrium oder 2 Mgte. Natrium enthalten sind, so brauchte man demselben nur die Silbe: Di vorzusetzen, wodurch man Dihydriumoxür und Dinatriumoxür erhielte, allein diess ist vollständig überflüssig, da nach der Definition von Oxür schon vorausgesetzt ist, dass in ihm stets 2 Mischungsgewichte Metall enthalten sind).

Hydriumoxür. Natriumoxür. Natrium-Hydriumoxür.

Um die vollkommene Analogie des Hydriumoxürs mit den übrigen Oxüren darzuthun, werden folgende Beispiele genügen:

Das Zink gehört zu den sehr leicht flüchtigen Metallen. Wird es bei Luftzutritt bis zum Sieden erhitzt, so verbrennt sein Gas mit glänzender Flamme zu Zinkoxür Zn_2O. Der Process ist dem Verbrennen des Hydriumgases vollkommen analog. Das starke Leuchten beruht hier auf dem Umstand, dass das staubförmig auftretende Zinkoxür nicht flüchtig ist, und durch die Verbrennungshitze in's Glühen geräth. (Es ist daher nicht das Zinkgas, welches leuchtet, sondern das neu entstehende und in's Glühen versetzte Oxür).

Wir haben oben hervorgehoben, dass, wenn man auf das Natrium-Hydriumoxür ein zweites Mgt. Natrium einwirken lässt, unter Hydriumgasentwicklung Natriumoxür entsteht: Na H, O u. Na giebt H u. Na_2O. Ganz ähnlich ist der Process, wenn man auf Natrium-Hydriumoxür, es mag sich dieses in geschmolzenem Zustand oder in wässeriger Lösung befinden, Zink einwirwirken lässt. Es entwickelt sich nämlich auch hier Hydriumgas und zurück bleibt Natrium-Zinkoxür: Na H, O u. Zn giebt H u. Na Zn, O.

Lässt man auf Natrium-Hydriumoxür Hydriumchlorür einwirken, so bildet sich Natriumchlorür und Hydriumoxür: Na H, O u. H Cl giebt Na Cl u. H_2O und ebenso bildet sich, wenn man auf Zinkoxür, Zn_2O, Hydriumchlorür einwirken lässt, Zinkchlorür und Hydriumoxür: Zn_2O u. 2 H Cl giebt 2 Zn Cl u. H_2O.

Lässt man auf eine wässerige Lösung von Kupferchlorür* Natrium-Hydriumoxür einwirken, so entsteht Natriumchlorür und Kupfer-Hydriumoxür: Na H, O u. Cu Cl giebt Na Cl u. Cu H, O. Wird diess Kupfer-Hydriumoxür erwärmt, so zersetzt es sich, indem aus 2 Mgtn. Kupfer-Hydriumoxür 1 Mgt. Kupferoxür und 1 Mgt. Hydriumoxür entsteht: 2 Cu H, O giebt Cu_2O u. H_2O.

Umgekehrt entstehen durch Wechselwirkung von 1 Mgt. Natriumoxür und 1 Mgt. Hydriumoxür 2 Mgte. Natrium-Hydriumoxür: Na_2O u. H_2O giebt 2 Na H, O.

Den gewöhnlichen Kalkstein (Kreide oder Marmor) werden wir später als Calciumcarbonat mit der Formel Ca_2CO_3** näher kennen lernen. Wird dieses Carbonat stark geglüht, so entweicht die Verbindung CO_2, welche gewöhnlich Kohlensäure genannt wird, unter Hinterlassung von Calciumoxür, Ca_2O. Bringt man dieses Calciumoxür mit Hydriumoxür in Berührung, so tritt alsbald eine lebhafte Reaction ein, indem sich 1 Mgt. Calciumoxür und 1 Mgt. Hydriumoxür in 2 Mgte. Calcium-Hydriumoxür umsetzen: Ca_2O u. H_2O giebt 2 Ca H, O.

Man hat ungerechtfertigter Weise diejenigen Oxüre, welche Hydrium als Bestandtheil enthalten, als von den übrigen Oxüren ganz verschiedene Verbindungen betrachtet; so legte man z. B. dem Natrium-Zinkoxür Na Zn O, einen ganz andern chemischen Charakter bei, als dem Natrium-Hydriumoxür Na H, O und führte demgemäss für die hydriumhaltigen Oxüre eine eigne Benennung — Hydrat — ein. Obgleich, wie aus Obigem hervorgeht, durchaus kein Grund vorhanden ist, diese Oxüre von den übrigen zu trennen, so werden wir dennoch die Benennung Hydrat ihrer Kürze wegen bei-

* Diese Verbindung wird gewöhnlich Kupferchlorid genannt.

** C=Carbon, Kohlenstoff. Wir werden die Verbindung CO_2 Carbondioxyd nennen.

behalten, aber darunter nie etwas anderes verstehen, als ein Oxür, welches neben irgend einem andern Metall noch Hydrium enthält. Wir setzen daher in der Folge für:

Natrium-Hydriumoxür : Natriumhydrat, Na H, O
Calcium-Hydriumoxür : Calciumhydrat, Ca H, O
Kupfer-Hydriumoxür : Kupferhydrat, Cu H, O.

Lässt man auf Kupferoxür in der Wärme Hydrium einwirken, so entsteht metallisches Kupfer und Hydriumoxür: Cu_2O u. 2 H giebt H_2O u. 2 Cu. Man bringt zu dem Ende das Kupferoxür in eine Glasröhre und leitet einen Strom Hydriumgas darüber. Erst wenn die Röhre ganz mit Hydrium gefüllt ist, wird erwärmt. Die Reaction beginnt sehr bald und zwar unter bedeutender Wärmeentwicklung, so dass lebhaftes Erglühen eintritt, und nun die Reaction ohne Zufuhr von äusserer Wärme von selbst weiter schreitet. — Hat man zuvor die Menge des Kupferoxürs genau gewogen und den Apparat so eingerichtet, dass sämmtliches durch die Reaction entstandenes Hydriumoxür aufgesammelt und für sich dem Gewichte nach genau bestimmt werden kann, so lässt sich auf diese Weise die Zusammensetzung des Wassers mittels Synthese genau darthun. Denn, da man das Gewicht des Kupferoxürs kannte, so ergiebt sich aus seinem Gewichtsverlust durch das Glühen im Hydriumgas, wie viel es Oxygen enthalten hatte und an das Hydrium abgab. Zieht man nun das Gewicht des Oxygens von dem Gewichte des erhaltenen Hydriumoxürs ab, so ergiebt sich daraus die Menge des in ihm enthaltenen Hydriums. Zugleich erfährt man durch diesen Versuch die Zusammensetzung des Kupferoxürs. Man hat nur von dem Gewichte der angewendeten Menge das Gewicht des erhaltenen metallischen Kupfers abzuziehen, so weiss man, wie viel mit dem Kupfer Oxygen verbunden war. — Wir werden auf diesen wichtigen Versuch bei der speciellen Betrachtung des Kupferoxürs zurückkommen und ausführlicher darauf eingehen.

Wir haben bisher, um nicht zu verwirren, die atomistische Formel für die Verbindungen, welche wir Oxüre nennen, ganz unerwähnt gelassen; in Folgendem soll nun auf dieselben, sowie auf ihr Verhältniss zu den Polarformeln, etwas näher eingegangen werden.

Nach der Annahme, dass im Wasser an je 1 Atom Hydrium 1 Atom Oxygen gelagert sei, erhält dasselbe die atomistische Formel [*HO*], in welcher [*H*] den Werth 1 und [*O*] den Werth 8 hat. Diese Annahme ist, wie oben schon bemerkt, willkürlich; man könnte sich die Atome im Wasser eben so gut in einem andern Verhältniss aneinander gelagert denken. Der Grund, weshalb man sich für dieses einfache Verhältniss entschied, liegt in der Erfahrung, dass, wenn sich Stoffe in mehreren Verhältnissen mit einander vereinigen, diejenige Verbindung, welche ihre Bestandtheile im einfachsten Zahlenverhältniss enthält, im Allgemeinen die beständigste ist und man denkt sich, dass deshalb auch in ihr die Atome in dem einfachsten Verhältniss aneinander gelagert seien. Da nun von den zwei bekannten Verbindungen zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, die Verbindung, welche die Stoffe im einfachsten Verhältniss enthält, das Wasser, auch bei weitem die beständigste ist, so wurde auch in ihm das einfachste Verhältniss in Bezug auf die Aneinanderlagerung der Atome angenommen. Wir werden aber im Verlauf unserer Entwicklung auf eine Unzahl von Verbindungen stossen, für welche jene

Annahme keine Gültigkeit hat, wo im Gegentheil die Verbindung, welche die Stoffe im einfachsten Verhältniss enthält, die weniger beständige ist, so dass was diese Relation zwischen Zusammensetzung und Beständigkeit anbetrifft nicht einmal von einer Regel die Rede sein kann.

Nachdem nun die atomistische Formel des Wassers als [*H O*] festgestellt ist, erklärt man mittels der atomistischen Theorie die Reaction zwischen Wasser und Natrium dadurch, dass man annimmt, 1 Atom Natrium trete an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff, wodurch ein Wasserstoffatom frei wird, indem ein neues Atom [*Na O*], welches man Natriumoxyd nennt, entsteht. Das Natriumoxyd verbindet sich aber im Moment seiner Entstehung mit einem Wasseratom, und der Rückstand, welchen man beim Verdampfen des übrigen Wassers erhält, sei daher eine Verbindung von 1 Atom Natriumoxyd mit 1 Atom Wasser und erhält daher die Formel [*Na O, H O*]. Man nennt diese Verbindung das Hydrat des Natriumoxyds, oder kürzer, Natriumoxydhydrat. Das in ihr enthaltene Wasser wird nach dieser Ansicht als unwesentlich, fast als Nebensache betrachtet und Hydratwasser genannt. Wenn nun das Natrium mit Natriumoxydhydrat in Wechselwirkung tritt, so nimmt man an, dass das Natriumoxydatom ganz ausser Spiel bleibt und einfach der Wasserstoff des Hydratwassers durch das Natrium deplacirt wird, so dass aus 1 Atom Natriumoxydhydrat und 1 Atom Natrium, 1 Atom Wasserstoff und 2 Atome Natriumoxyd resultirten: [*Na O, H O* u. *Na* giebt *H* u. 2 *Na O*]. In ganz ähnlicher Weise ergeben sich die atomistischen Formeln der übrigen Sauerstoffverbindungen. Um diese Formeln mit den Volumformeln besser vergleichen zu können, stellen wir die der bisher besprochenen Verbindungen in Folgendem einander gegenüber:

Natriumoxür	Na_2O	Natriumoxyd	[*Na O*]
Calciumoxür	Ca_2O	Calciumoxyd	[*Ca O*]
Zinkoxür	Zn_2O	Zinkoxyd	[*Zn O*]
Hydriumoxür	H_2O	Wasser	[*H O*]
Kupferoxür	Cu_2O	Kupferoxyd	[*Cu O*]

In den Volum- oder Polarformeln kommen also auf 1 Mgt. Oxygen, O = 16 immer 2 Mgte. Metall, während in den atomistischen Formeln auf 1 Atom Sauerstoff, [*O*] = 8 nur 1 Atom Metall kommt, und diess kann auch gar nicht anders sein; denn die Atomgewichte dieser Metalle stimmen mit dem aus dem Volum abgeleiteten Mischungsgewicht überein, während das Atomgewicht des Sauerstoffs nur halb so gross ist, als das aus dem Volum gefolgerte Mischungsgewicht. Das aus dem Volumenverhältniss gefolgerte Mischungsgewicht eines Oxürs ist daher immer genau das Doppelte seines Atomgewichts.

Was nun die Namen Oxyd und Oxür betrifft, so muss daran erinnert werden, dass mit dem Namen Oxyd im Allgemeinen jeder oxygenhaltige Körper bezeichnet wird. Wir wählten daher für die Oxyde der generellen Formel Mn_2O den Namen Oxür, um diese wohl charakterisirte Gruppe auch durch den Namen von allen übrigen Oxyden zu unterscheiden und um zugleich ihre Relation zu den Chlorüren, Bromüren etc. anzudeuten. Wir werden bei unserer ferneren Entwicklung den Namen Oxyd speciell für solche Oxygenverbindungen gebrauchen, welche mehr Oxygen enthalten, als der generellen Formel Mn_2O entspricht; als Beispiele mögen folgende gelten: Hydriummonoxyd H O, Carbonmonoxyd C O, Carbondioxyd CO_2, Schwefeldioxyd SO_2, Schwefeltrioxyd SO_3. Oxyd.

Diejenigen Oxüre, welche neben einem Mischungsgewicht eines andern Metalls 1 Mgt. Hydrium enthalten, werden nach der atomistischen Theorie, wie erwähnt, als Verbindungen von 1 Atom eines Metalloxyds und 1 Atom Wasser betrachtet und können daher durch die atomistische Formel [*Me O, H O*] gegeben

werden. Sie bilden diejenige Reihe von Oxyden, für welche der Name Oxydhydrat eingeführt wurde. Zur Vergleichung geben wir folgende Zusammenstellung:

Natriumhydrat	Na H, O —	Natriumoxydhydrat	[Na O, H O]
Calciumhydrat	Ca H, O —	Calciumoxydhydrat	[Ca O, H O]
Kupferhydrat	Cu H, O —	Kupferoxydhydrat	[Cu O, H O].

Wasser und die elektronegativen Monode.

Das Verhalten des Wassers zu Chlor, Brom und Iod wurde bei jenen Elementen im Allgemeinen schon besprochen. Wir sahen dort, dass im Dunkeln die Stoffe nicht auf einander reagiren, dass aber im Sonnenlicht Chlor und Brom das Oxygen aus dem Wasser deplaciren, indem Hydriumchlorür oder Hydriumbromür entsteht.

Kommt Chlor und Brom bei 0^0 mit dem Wasser in Berührung, so entstehen interessante krystallinische Verbindungen. Wir können diese aber erst dann näher in den Kreis unserer Betrachtung ziehen, wenn von dem Verhalten des Oxygens gegen Chlor und Brom selbst die Rede war.

Wir gehen nun zur Betrachtung der zweiten Verbindung vom Hydrium und Oxygen über.

Hydriummonoxyd, H O. Wasserstoffsuperoxyd [HO_2]. Wir haben Seite 51 schon erwähnt, dass, wenn Manganmonoxyd und Hydriumchlorür in Wechselwirkung treten, zuerst wahrscheinlich Hydriummonoxyd und Manganchlorür entsteht, und dass erst die Chlorentwicklung eine Folge der Reaction zwischen Hydriummonoxyd und einem andern Theile des Hydriumchlorürs ist. Lässt man statt auf Manganmonoxyd das Hydriumchlorür auf Bariummonoxyd, Ba O, in der Kälte einwirken, so tritt keine Chlorentwicklung auf, sondern es bildet sich einfach Bariumchlorür und Hydriummonoxyd: Ba O u. H Cl giebt Ba Cl u. H O. (Das Barium ist nämlich noch elektropositiver als das Mangan, und es ist wahrscheinlich, dass deshalb die Reaction in diesem Falle schon bei einer niederern Temperatur vor sich geht und dadurch eben jene Reaction zwischen dem Hydriummonoxyd und Hydriumchlorür umgangen wird).

Von den Eigenschaften dieses interessanten Körpers sei hier nur so viel erwähnt, dass er eine syrupartige Flüssigkeit darstellt, die sich schon bei 15^0 in Hydriumoxür und Oxygen zersetzt: 2 H O giebt H_2O u. O. Näheres über seine Eigenschaften und Reindarstellung siehe beim Bariummonoxyd.

Nach der atomistischen Formel des Wassers = [HO] muss dieser Körper die Formel [HO_2] bekommen und aus diesem Grunde ist er auch Wasserstoffsuperoxyd genannt worden.

Oxygen und die elektronegativen Monode.

a. Oxygen und Chlor:

Chloroxür, Cl_2O; unterchlorige Säure [Cl O].* Chlor und Oxygen vereinigen sich nicht direct mit einander; aber auf indirectem Wege können verschiedene Verbindungen dieser Elemente erhalten werden.

* Ueber diesen Namen das Nähere weiter unten.

Lassen wir z. B. auf Quecksilberoxür, Hg_2O,* Chlor einwirken, so vereinigt sich ein Theil desselben mit dem Quecksilber zu Quecksilberchlorür, Hg Cl,** während sich ein anderer Theil mit dem frei werdenden Oxygen im Momente seines Auftretens zu Chloroxür verbindet. Den Process veranschaulicht folgendes Schema: Hg_2O u. 4 Cl giebt 2 Hg Cl u. Cl_2O. Wir nehmen hier, wie schon aus der Formel des Chloroxürs hervorgeht, an, dass in diesem Körper das Chlor dem Oxygen gegenüber als der elektropositive Bestandtheil der Verbindung zu betrachten ist. Da wir aber bisher das Chlor als einen Körper kennen lernten, den wir entschieden für elektronegativer als das Oxygen zu nehmen haben, so bedarf obige Annahme einer besondern Rechtfertigung und Begründung. Wir versuchen, sie im Folgenden mittels unserer thermoelektrischen Hypothese zu geben. Nach derselben nehmen wir an, dass im Moment vor der Vereinigung von Quecksilber und Chlor das Quecksilber, indem ein Wärmeaequivalent in Elektricität umgesetzt wird, genau so stark elektropositiv wie das Chlor elektronegativ wird, und dass bei der eigentlichen Vereinigung die Elektricitäten wieder in Wärme übergehen. — Wir können uns nun vorstellen, dass bei der Reaction des Chlors auf Quecksilberoxür dem letztern zuerst nur das e i n e Mgt. Quecksilber entzogen wird. Dieses Quecksilber aber, welches sich so mit dem f r e i e n Chlor vereinigt, muss sich im Momente der Vereinigung in demselben Zustand befinden, wie f r e i e s Quecksilber; denn das daraus entstehende Quecksilberchlorür ist mit dem durch directe Vereinigung von Quecksilber und Chlor erhaltenen vollkommen identisch. Das Quecksilber im Quecksilberoxür hatte aber bei seiner Vereinigung mit dem Oxygen (ebenso, wie wenn sich Quecksilber mit Chlor vereinigt) eine thermische oder elektrische Aenderung erlitten. Diese kann aber vor seiner Vereinigung mit dem freien Chlor nur dadurch wieder ausgeglichen werden, dass sich während der Reaction e i n Wärmeaequivalent des Quecksilberoxürs in Elektricität umsetzt und das Quecksilber also in demselben Zustand aus dem Oxür austritt, in welchem es sich im Moment seiner Vereinigung mit dem Oxygen befand, d. h. als elektropositiv; der Rückstand dagegen, das Quecksilbermonoxyd, Hg O, ist in derselben Weise als elektronegativ zu betrachten. Diesen Moment der Reaction möchte folgendes Schema veranschaulichen:

Hg_2O u. Cl

— + —

HgO + Hg Cl

Hg Cl.

Dadurch aber, dass der rückständige Theil der Verbindung, das Quecksilbermonoxyd, Hg O, nun als um ein Bestimmtes elektronegativer zu betrachten ist, als in seiner Verbindung mit dem ihm entzogenen zweiten Mgt. Quecksilber, ist die Möglichkeit gegeben, dass an die Stelle des letzteren ein entschieden elektronegatives Element treten kann, und wir nehmen daher als zweiten Moment der Reaction die directe Vereinigung von 1 Mgt. Quecksilbermonoxyd mit 1 Mgt. Chlor an: Hg O u. Cl giebt Hg Cl O. Wirkt nun auf diese Verbindung ein zweites Mgt. Chlor ein, so wiederholt sich obiger Vorgang. Es wird ein zweites Wärmeaequivalent in Elektricität umgesetzt und der rückständige Theil der Verbindung wird wieder um ein Bestimmtes elektronegativer als er es dem entzogenen Quecksilber

* Derselbe Körper, den wir früher rothes Quecksilberoxyd nannten.

** Gewöhnlich Quecksilberchlorid genannt.

gegenüber war. Diesen Moment der Reaction veranschaulichen wir durch folgendes Schema:

$$\begin{array}{ccc} \multicolumn{3}{c}{Hg\,Cl\,\overline{\overline{O}}\ \text{u.}\ Cl} \\ \hline \overline{\overline{}} & + & \overline{\overline{}} \\ ClO + Hg & & Cl \\ & \searrow\ \swarrow & \\ & Hg\,Cl & \end{array}$$

und indem sich nun mit dem elektronegativen Rückstand $Cl\,\overline{O}$, welchen wir Chlormonoxyd nennen könnten, ein zweites Mgt. Chlor vereinigt, entsteht unsere Verbindung, das Chloroxür: $Cl\,\overline{\overline{O}}$ u. Cl giebt Cl_2O.

Wir sehen also hieraus, dass die Verbindung nur in Folge dieser eigenthümlich erzeugten elektrischen Spannungen entstehen kann. Denn dadurch, dass der jedesmalige Rückstand um ein Bestimmtes elektronegativer wird, wird dem Chlor gegenüber in Bezug auf Spannung etc. dasselbe erreicht, als wenn er seine ursprünglichen Eigenschaften behielte, dagegen das Chlor um eben so viel elektropositiver würde; und wir erblicken eben hierin den Grund, weshalb sich in diesem Falle das Chlor dem Oxygen gegenüber als elektropositiv verhält; aber dennoch ist die Verbindung, wie wir sehen werden, höchst unbeständig, und zersetzt sich sehr leicht in Oxygen und Chlor.

Darstellung. Man bringt das Quecksilberoxür in eine Glasröhre und leitet einen Strom wohlgetrocknetes Chlorgas darüber. Das sich bildende Chloroxür entweicht bei gewöhnlicher Temperatur als Gas. Es kann weder über Wasser noch über Quecksilber aufgefangen werden. Man leitet es daher, um es als Gas aufzufangen, durch eine lange Gasleitungsröhre bis auf den Boden der wohl getrockneten Gefässe; als Flüssigkeit erhält man das Chloroxür, wenn sein Gas durch eine bis unter — 20^0 abgekühlte U-förmige Röhre geleitet wird. Die Röhre, in welcher sich das Quecksilberoxür befindet, muss während des Processes ebenfalls abgekühlt werden.

Physik. Eigenschaften.

Gasdichte.

Physik. Eigenschaften. Das Chloroxür ist bei gewöhnlicher Temperatur ein röthlich gelbes Gas. Bis zu — 20^0 abgekühlt condensirt es sich zu einer rothen Flüssigkeit. Die Dichte des Gases ist 43,5. (Durch den directen Versuch wurde das sp. Gew. auf Luft = 1 bezogen als 2,977 gefunden; auf Hydrium berechnet ergiebt sich die Zahl 41,5). Durch Erwärmen wird das Gas in Chlorgas und Oxygengas zerlegt. Dabei zeigt sich, dass aus 2 Volumen des Gases genau 2 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Oxygengas erhalten werden. Es sind also im Chloroxürgas die 3 Volumen auf 2 Volumen condensirt; genau dasselbe Verhältniss, welchem wir schon beim Hydriumoxür begegneten, und wie es überhaupt das Seite 98 aufgestellte Gesetz verlangt. Da nun 2 Volume des Gases $Cl_2O = 87$ wiegen, so ist das Gewicht von 1 Volum oder die Dichte des Gases $\frac{87}{2} = 43,5$, und diess stimmt so nahe mit dem durch den directen Versuch gefundenen specifischen Gewicht überein, dass 43,5 als die wahre Dichte des Gases genommen werden muss.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Das Chloroxür hat einen dem Chlor und Iod ähnlichen Geruch. Auf organische Körper wirkt es wie das Chlor zerstörend. Sein Bleichvermögen ist viel stärker als das des Chlors, da nicht nur das Chlor, sondern auch das Oxygen unter diesen Verhältnissen zerstörend auf die

Farbstoffe einwirkt. Wird das Chloroxürgas erwärmt, so zersetzt es sich bei wenig erhöhter Temperatur unter Explosion in Chlorgas und Oxygengas. (Es ist daher mit diesem Körper sehr vorsichtig umzugehen). Kommt es mit Hydriumchlorür in Berührung, so entsteht Hydriumoxür und Chlorgas: Cl_2O u. $2HCl$ giebt H_2O u. $4Cl$.

Verhalten des Chloroxürs zu den übrigen Oxüren, ins Besondere zum Wasser.

Hydrium-Chloroxür, $HClO$, Hydrat der unterchlorigen Säure. [ClO, HO]. Tropfbar flüssiges Chloroxyd sinkt im Wasser als eine ölartige Flüssigkeit unter, aber nach und nach löst es sich darin auf, indem obige Verbindung entsteht: Cl_2O u. H_2O geben $2HClO$. Man sieht, dass diese Reaction der zwischen Natriumoxür und Hydriumoxür, welche wir weiter oben besprachen und durch das Schema: Na_2O u. $H_2O = 2NaHO$ veranschaulichten, ganz analog ist. Zur Darstellung der wässrigen Lösung ist es durchaus nicht nöthig, das flüssige Chloroxür anzuwenden, sondern die Verbindung entsteht eben so gut, wenn das gasförmige Chloroxür mit dem Wasser in Berührung kommt. Leitet man in Wasser von 0° das Gas des Chloroxürs, so nimmt jenes davon das 200fache seines Volums oder über dreiviertel seines Gewichts auf. Die wässrige Lösung entsteht aber noch einfacher dadurch, dass man zu in Wasser vertheiltem Quecksilberoxür Chlorgas leitet. Man kann annehmen, dass hier zuerst durch Wechselwirkung des Chlors und Quecksilberoxürs das Chloroxür entsteht, welches sich aber sogleich mit Hydriumoxür in Hydrium-Chloroxür umsetzt. (Ist Quecksilberoxür im Ueberschuss, so bildet sich kein lösliches Quecksilberchlorür, sondern eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche Quecksilber, Chlor und Oxygen zugleich enthält, und also von der wässrigen Lösung des Hydrium-Chloroxürs leicht getrennt werden kann).

Eigenschaften. Das Hydrium-Chloroxür stimmt in seinem Verhalten gegen andere Stoffe im Allgemeinen mit dem Chloroxür überein, da es wie dieses sehr leicht zersetzbar ist und deshalb dem Chlor ganz ähnlich wirkt. Gegen Wärme ist aber das Hydrium-Chloroxür viel beständiger als das Chloroxür. Es kann ohne bedeutende Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Gegen Hydriumchlorür verhält sich das Hydrium-Chloroxür wie das Chloroxür; es bildet sich durch Wechselzersetzung Hydriumoxür und Chlor: $HClO$ u. HCl giebt H_2O u. $2Cl$. In dieser Zersetzung liegt der Grund, weshalb durch die Einwirkung des Chlors auf Hydriumoxür allein nicht schon die fragliche Verbindung entstehen kann. Es müsste sich nämlich nach dem Schema: H_2O u. $2Cl$ giebt HCl u. $HClO$, neben dem Hydrium-Chloroxür 1 Mgt. Hydriumchlorür bilden; allein da letzteres auf das erstere immer wieder zersetzend einwirkt, so kann die Reaction, wie sie jenes Schema angiebt, überhaupt nicht stattfinden. — Bei 0° dagegen wirken Chloroxür und Hydriumchlorür nicht mehr zersetzend auf einander ein, sondern vereinigen sich direct mit einander. Leitet man nämlich bei 0° in eine concentrirte wässrige Lösung von Hydriumchlorür gasförmiges Chloroxür ein, so entsteht eine weisse krystallinische Masse, welche neben 1 Mgt. Hydriumchlorür und

Eigenschaften.

1 Mgt. Hydrium-Chloroxür 9 Mgte. Hydriumoxür enthält. Wir müssen hier annehmen, dass beim Eintreten des Chloroxürs in die wässrige Lösung des Hydriumchlorürs zunächst 1 Mgt. Chloroxür und 1 Mgt. Hydriumoxür in Wechselwirkung treten. 1 Mgt. des so gebildeten Hydrium-Chloroxür vereinigt sich dann mit 1 Mgt. Hydriumchlorür und diese Verbindung krystallisirt mit 9 Mgtn. Hydriumoxür aus; das Endresultat der Reaction erhellt aus beifolgendem Schema: Cl_2O u. H_2O u. 2 H Cl u. 18 H_2O giebt 2 (H Cl, O + H Cl + 9 H_2O).

Viel einfacher erhält man diese interessante Verbindung, wenn man bei 0° Chlorgas in Wasser leitet. Da bei dieser Temperatur, wie bemerkt, das Hydriumchlorür nicht auf das Hydrium-Chloroxür zersetzend einwirkt, so können beide Verbindungen neben einander entstehen und es findet hier in der That die Reaction, wie sie aus obigem Schema ersichtlich ist, statt; und das so auftretende Hydrium-Chloroxür und Hydriumchlorür vereinigen sich mit Wasser zu unserer krystallinischen Verbindung. (Wir werden im Folgenden viele Stoffe kennen lernen, die sich nach ihrer Auflösung in Wasser, durch Verdunsten oder Abkühlen desselben in Krystallen und zwar mit einem oder mehreren Mgtn. Wasser verbunden ausscheiden. Diess Wasser nennt man dann in der Regel das Krystallwasser der Verbindung. Wir werden am geeigneten Ort auf die besondere Function dieses Wassers, so wie auf den Grund, weshalb gerade dieses Oxür diese Eigenschaft, als Krystalloxür auftreten zu können, scheinbar vor allen andern voraus hat, näher eingehen. So betrachten wir auch die 9 Mgte. Hydriumoxür in der Verbindung von Hydriumchlorür und Hydriumchloroxür als Krystallwasser und für die Reaction selbst von ganz untergeordneter Bedeutung. Die Verbindung werden wir Hydriumchlorüroxür nennen.

Krystallwasser.

Hydriumchlorüroxür.

Chlorhydrat.

Die Krystalle sind bei niederer Temperatur unveränderlich; man kann sie von der Flüssigkeit trennen und auf einem porösen Ziegel trocknen. Schon wenig Grade über Null beginnt aber die selbständige Zersetzung, indem nun das Hydriumchlorür und Hydrium-Chloroxür auf einander reagiren, wodurch Chlor und Hydriumoxür gebildet wird.

Der Körper ist von grossem theoretischen und praktischen Interesse, indem durch seine leichte Zersetzbarkeit uns ein einfaches Mittel an die Hand gegeben ist, das Chlor in tropfbar flüssigem Zustand darzustellen. Man bringt zu diesem Zwecke in das eine zugeschmolzene Ende eine gebogenen Glasröhre nach obiger Methode erzeugtes trocknes Hydriumchlorüroxür und schmilzt hierauf auch das offene Ende zu. Wird nun der Schenkel, welcher die Chlorverbindung enthält, wie es Figur 50 zeigt, durch Wasser von ungefähr 35° erwärmt, so wird das Chlor frei und verdichtet sich, da es nicht entweichen kann, durch seinen eigenen Druck in dem andern kältern Schenkel zur Flüssigkeit (man thut gut, diesen Schenkel durch kaltes Wasser abzukühlen), während in dem erwärmten Schenkel das durch die Reaction entstandene Wasser zurück bleibt. Wird nach der Zersetzung der Schenkel, welcher das Wasser enthält, wieder abgekühlt, so bildet sich die Chlorverbindung von Neuem, so dass man diesen schönen Versuch mit ein und derselben Röhre beliebig oft wiederholen kann.

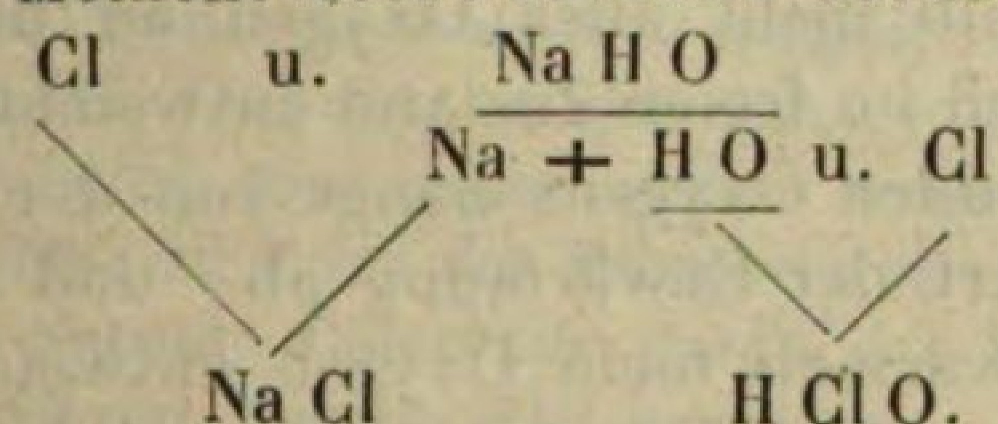

Fig. 50

Vermengt man eine Lösung von Hydrium-Chloroxür mit einer Lösung von Natrium-Hydriumoxür (Natriumhydrat), so entsteht Hydriumoxür und Natrium-Chloroxür: H Cl, O u. Na H, O giebt H_2O u. Na Cl O. Diese Verbindung entsteht natürlich auch durch Einleiten des Chloroxürgases in die wässrige Lösung des Natriumhydrats. Am einfachsten erhält man das Natrium-Chloroxür, jedoch mit Natriumchlorür vermengt, durch directe Einwirkung von Chlor auf eine wässrige abgekühlte Lösung von Natriumhydrat:

Natrium-Chloroxür.

2 Na H O u. 2 Cl geben H_2 O u. Na Cl u. Na Cl O.

Wir denken uns auch hier, um den Vorgang besser verfolgen zu können, die Reaction in verschiedene aber sich direct folgende Zeittheilchen zerlegt. Im ersten Moment wirkt 1 Mgt. Chlor auf 1 Mgt. Natriumhydrat. Es bildet sich Natriumchlorür und der Rest H O wird aus denselben Gründen, die wir oben bei der Reaction zwischen Chlor und Quecksilberoxür besprachen, um ein Bestimmtes elektronegativer, wodurch auch hier die Möglichkeit gegeben ist, dass an die Stelle von 1 Mgt. des elektropositiven Natriums 1 Mgt. des elektronegativen Chlors treten kann und Hydrium-Chloroxür gebildet wird. Die Reaction in diesem Moment lässt sich daher durch folgendes Schema geben:



Dieses so entstandene Hydrium-Chloroxür wird sich mit 1 Mgt. des überschüssig vorhandenen Natriumhydrats in Hydriumoxür und Natrium-Cloroxür umsetzen. Leitet man in die Lösung, nachdem alles Natriumhydrat in Natriumchlorür und Natrium-Chloroxür umgewandelt ist, noch länger Chlorgas, so bildet sich auf Kosten des Natrium-Chloroxürs von Neuem Natriumchlorür, und indem Chlor an die Stelle des Natriums im Natrium-Chloroxür tritt, entsteht Chloroxür, welches sich aber sogleich mit Hydriumoxür in Hydrium-Chloroxür umsetzt: Na Cl O u. 2 Cl u. H_2O giebt 1 Na Cl u. 2 H Cl O.

Bei der Darstellung des Natrium-Chloroxürs darf daher nicht so lange Chlor eingeleitet werden, bis die letzte Spur von Natriumhydrat verschwunden ist; denn es wird dann zur Bildung von Hydrium-Chloroxür wieder ein Theil des Natriumchloroxürs verbraucht werden. Das Auftreten des Hydriumchloroxürs wirkt aber ausserdem auch dadurch schädlich, dass es Veranlassung giebt zu einer anderweitigen Zersetzung, indem es durch Abgabe seines Oxygens an einen Theil des Natrium-Chloroxür dieses in einen andern nicht mehr bleichenden Körper, in Natriumchlorat, verwandelt, auf welche Reaction wir gleich näher eingehen werden.

Ausser dem Natrium-Chloroxür und dem Hydrium-Chloroxür ist nur noch das Kalium-Chloroxür und Calcium-Chloroxür näher untersucht. Die letzteren werden auf dieselbe Weise erhalten wie das Natrium-Chloroxür. Auf ihre Eigenschaften werden wir bei der Besprechung der in ihnen enthaltenen Metalle näher eingehen.

Die Lösungen sämmtlicher Metall-Chloroxüre haben die Eigenschaft, Pflanzenfarben zu bleichen, weshalb sie auch den Namen Bleichsalze führen.

Das Calcium-Chloroxür ist in dieser Beziehung für die Technik von grosser Wichtigkeit.

Chlorate. Wird die Lösung eines Metall-Chloroxürs erwärmt — wir nehmen hier als Beispiel die des Natrium-Chloroxürs — so findet eine höchst interessante Zersetzung statt; es bildet sich Natriumchlorür, das Oxygen wird aber nur zum Theil frei, ein anderer Theil desselben vereinigt sich im Moment seiner Trennung vom Natrium-Chloroxür mit noch einem unzersetzten Antheil dieses Körpers zu einer Verbindung, welche auf 1 Mgt. Natrium 1 Mgt. Chlor und 3 Mgte. Oxygen enthält. Wir geben ihr daher die Formel $Na\,Cl\,O_3$ und nennen die Verbindung Natriumchlorat. Die Entstehung derselben ergiebt sich aus folgendem Schema:

$$\frac{3\,Na\,Cl\,O}{2\,Na\,Cl + 2\,O \text{ u. } Na\,Cl\,O}$$

$$Na\,Cl\,O_3$$

Die Gründe, weshalb nicht alles Oxygen an dieser Umsetzung Theil nimmt, sondern zum Theil im freien Zustand entweicht, sind nicht bekannt. Die Menge des entweichenden Oxygens hängt von der Concentration der Lösung, so wie von der Art der Erwärmung ab, und es scheint, dass beim raschen und starken Erwärmen mehr Oxygen entweicht, als wenn die Umwandlung durch niederere Temperatur bewirkt wird. Weiter unten werden wir auch zeigen, weshalb sich, wie aus dem Schema hervorgeht, gleich 2 Mgte. Oxygen mit 1 Mgt. Natriumchloroxyd vereinigt und nicht zuerst 1 Mgt. Oxygen, wodurch die Verbindung $Na\,Cl\,O_2$ entstehen würde, mit welcher sich dann erst das zweite Mgt. Oxygen zu $Na\,Cl\,O_3$ vereinigte.* Ist in der Lösung neben dem Natrium-Chloroxür zugleich etwas Hydrium-Chloroxür vorhanden, so geht die Umsetzung schon bei viel geringerer Temperatur und viel vollständiger von statten, als wenn letzteres nicht zugegen ist. Es hat dies jedenfalls in der sehr leichten Zersetzbarkeit des Hydrium-Chloroxürs seinen Grund, indem bei der niederen Zersetzungstemperatur das Oxygen vollständiger vom Natrium-Chloroxür aufgenommen wird. Stellen wir uns nun, um einsehen zu können, wie schon ein ganz geringer Theil der Hydrium-Chloroxürs auf die ganze Masse des Natrium-Chloroxürs günstig in Betreff der Chloratbildung einwirken könne, vor, es reagirten zunächst nur 2 Mgte. Hydrium-Chloroxür auf eine beliebige Menge, n Mgte. Natrium-Chloroxürs, so ergiebt sich die Reaction aus folgendem Schema:

$$\frac{2\,H\,Cl\,O}{2\,H\,Cl + 2\,O} \qquad \frac{n\,Na\,Cl\,O}{Na\,Cl\,O + (n-1)\,Na\,Cl\,O}$$

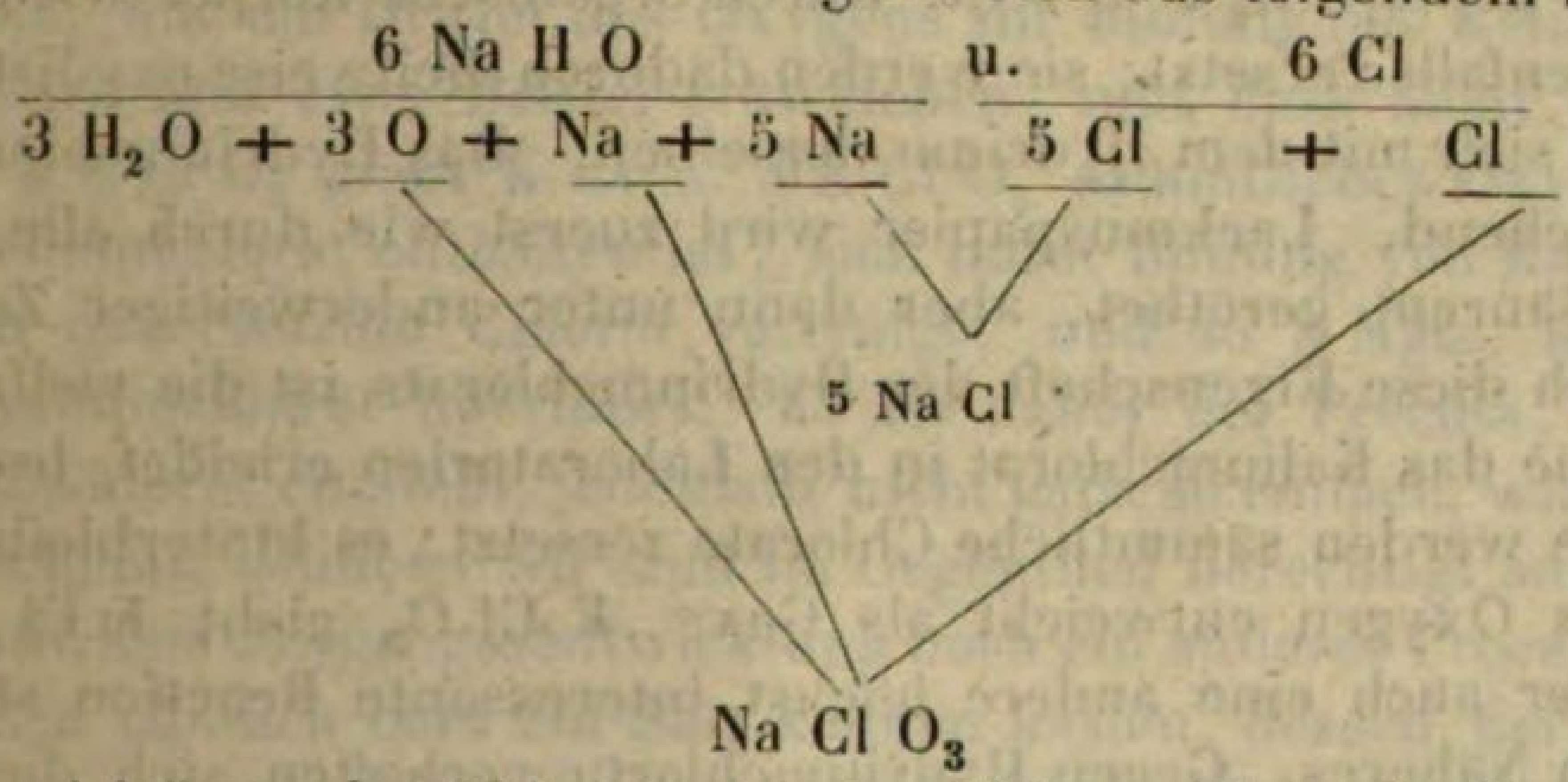
$$Na\,Cl\,O_3$$

* Der Anfänger halte sich, im Falle ihm ein Process oder dergleichen unverständlich ist, nicht allzulange dabei auf, indem durch das Folgende das Verständniss des Vorhergehenden oft sehr erleichtert wird. — Die Chemie ist noch nicht auf dem Standpunkt, dass man ihre Lehren streng systematisch und zugleich genetisch entwickeln könnte.

und hieraus ergiebt sich also, dass nun in der Lösung (n—1) Mgt. Natrium-Chloroxür, 1 Mgt. Natriumchlorat und 2 Mgte. Hydriumchlorür enthalten wären. Diese 2 Mgte. Hydriumchlorür treten aber sogleich mit 2 Mgtn. Natrium-Chloroxür in Wechselwirkung, wodurch abermals 2 Mgte. Natriumchlorür und 2 Mgte. Hydrium-Chloroxür entstehen: 2 H Cl u. 2 Na Cl O geb. 2 Na Cl u. 2 H Cl O; d. h. wir haben nach der Bildung des ersten Mgt. Natriumchlorat wieder genau so viel Hydrium-Chloroxür in Lösung, als zu dessen Bildung verbraucht wurde; es kann sich also derselbe Process wiederholen, und zwar so lange, bis alles Natrium-Chloroxür in Natriumchlorür und Natriumchlorat umgewandelt ist. (In theoretischer Beziehung wäre daher, wenn die Zeit ausser Spiel bleibt, ein Minimum Hydrium-Chloroxür hinreichend, um eine beliebige (unendliche) Menge Natrium Chloroxür in Natriumchlorür und Natriumchlorat zu verwandeln).

Aus dem bisher Mitgetheilten ergiebt sich nun von selbst, wie man im Allgemeinen bei der Darstellung des Natriumchlorats zu verfahren hat. Man leitet in die Lösung von Natriumhydrat Chlorgas. Zunächst bildet sich Natrium-Chloroxür; in dem Maasse aber, als sich dieses bildet, erwärmt sich die Lösung und mit dem Verbrauch des Natriumhydrats tritt zugleich die Bildung von Hydrium-Chloroxür ein. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so muss das Chlor langsamer zugeführt oder das Einleiten ganz unterbrochen werden, damit sich nicht zu viel Hydrium-Chloroxür bilde; zu Ende des Processes wird die Lösung, um das allenfalls noch vorhandene Natrium-Chloroxür durch das Hydrium-Chloroxür in Natriumchlorat über zu führen, längere Zeit erwärmt.

Das Endresultat der Reaction ergiebt sich aus folgendem Schema.



Das wichtigste der Chlorate ist das Kaliumchlorat.* Es wird genau auf dieselbe Weise wie das Natriumchlorat erhalten, indem man das Chlor in Kaliumhydrat leitet.

Die generelle Formel der **Chlorate** ist Me Cl O_3. Obgleich diese Verbindungen in ihrer Zusammensetzung von den bisher besprochenen Salzen ganz verschieden sind, so zeigen sie doch in ihrer chemischen Reaction so auffallende Analogien mit den Salzen der Formel Me Cl, dass sie ohne Weiteres unter die grosse Gruppe der Salze zu rechnen sind. **Wir verstehen demnach unter Chlorat ein Salz, welches auf 1 Mgt. Metall 1 Mgt. Chlor und 3 Mgte. Oxygen enthält.** Um auch die Formel dieser Chlorate.

* Die Darstellung des Kaliumchlorats eignet sich zu einem Collegienversuch

Salze mit der Formel Me Cl vergleichbar zu machen, hat man dieselbe nur als Me ($Cl\ O_3$) zu schreiben und ($Cl\ O_3$) gleichsam als Vertreter eines der monodigen Elemente zu betrachten.

Das Kaliumchlorat, $K\ Cl\ O_3$, dient als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Chlorate und somit auch zur Darstellung des Hydriumchlorats. Um das Hydriumchlorat rein zu erhalten, muss man jedoch mittels des Kaliumchlorats erst Bariumchlorat (auf Umwegen, siehe Bariumchlorat) darstellen und dieses dann durch Hydriumsulfat zersetzen. Es bildet sich unlösliches Bariumsulfat, welches sich somit leicht entfernen lässt, und in dem Wasser ist nun reines Hydriumchlorat gelöst: 2 $Ba\ Cl\ O_3$ u. $H_2 S\ O_4$ giebt $Ba_2 S\ O_4$ u. 2 $H\ Cl\ O_3$.

Hydriumchlorat: $H\ Cl\ O_3$. Chlorsäurehydrat: [ClO_5, HO], gewöhnlich Chlorsäure genannt. Wird die wässrige Lösung der Verbindung (unter 40°) abgedampft, so resultirt eine dickliche Flüssigkeit. Bis zu 40° erwärmt wird sie zersetzt; es entweicht Chlor und Oxygen, welches letztere sich zum Theil mit noch unzersetztem Hydriumchlorat vereinigt, wodurch die Verbindung: $H\ Cl\ O_4$ entsteht, die wir bald näher besprechen werden. — Das Hydriumchlorat schmeckt, wie alle löslichen Hydriumsalze, sauer (daher auch sein Name Chlorsäure). Die elektropositiveren Metalle deplaciren aus ihm das Hydrium unter Bildung der entsprechenden Metallchlorate: Me u. $H\ Cl\ O_3$ giebt H u. $Me\ Cl\ O_3$. Mit den Oxüren giebt es Hydriumoxür und Metallchlorat: Cu_2O u. 2 $H\ Cl\ O_3$ giebt H_2O u. 2 $Cu\ Cl\ O_3$. Durch Hydriumchlorür wird es unter Bildung von Hydriumoxür und Entwicklung von Chlor zersetzt: $H Cl O_3$ u. 5 H Cl geben 3 H_2O u. 6 Cl. Durch organische Körper wird das Hydriumchlorat ebenfalls zersetzt; sie werden dadurch theilweise oxydirt und das Chlor verbindet sich mit dem Hydrium derselben. Das Hydriumchlorat wirkt daher auch bleichend. Lackmuspapier wird zuerst wie durch alle löslichen Hydriumsalze (Säuren) geröthet, aber dann unter anderweitiger Zersetzung gebleicht. Durch diese Eigenschaft des Hydriumchlorats ist die vielfache Anwendung, welche das Kaliumchlorat in den Laboratorien erleidet, bedingt.

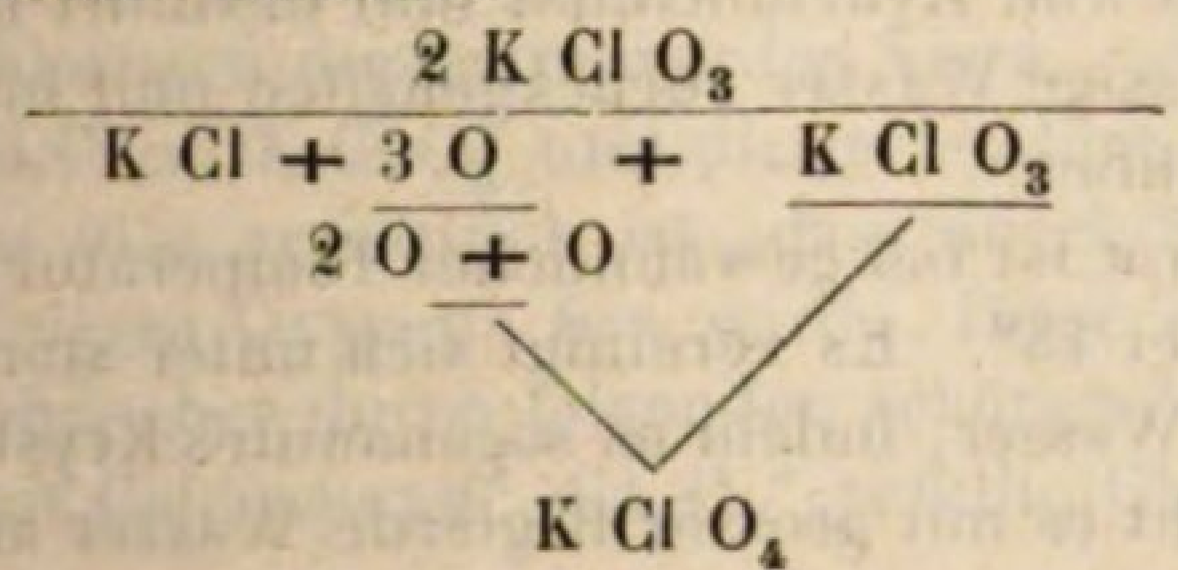
Durch Hitze werden sämmtliche Chlorate zersetzt; es hinterbleibt Metallchlorür und das Oxygen entweicht als Gas: $K\ Cl\ O_3$ giebt K Cl u. 3 O. Dabei findet aber auch eine andere höchst interessante Reaction statt, von welcher sogleich Näheres. Gegen Hydriumchlorür verhalten sich die übrigen Chlorate wie das Hydriumchlorat: $Me\ Cl\ O_3$ u. 6 H Cl giebt Me Cl u. 3 H_2O u. 6 Cl. Ebenso geben sie beim Erwärmen das Oxygen an oxydirbare Körper leicht ab und zwar, wenn sie damit gemengt sind, unter Explosion.

Von den Chloraten finden das Kaliumsalz und Bariumsalz in der Feuerwerkerei Anwendung. Von grosser Wichtigkeit ist das Kaliumchlorat für das Laboratorium. Wie oben schon hervorgehoben, ist es unter anderm auch das geeignetste Material zur Darstellung des Oxygens.

Chlorete. Ueberchlorsaure Salze. — Wir werden unter diesem Namen eine neue Gruppe von Salzen kennen lernen, welchen die allgemeine Formel: $Me\ Cl\ O_4$ entspricht, und die durch Erhitzen der so eben besprochenen Chlorate erhalten werden. Wir werden bei der nähern Betrachtung der

Entstehung und Eigenschaften dieser Salze zunächst von dem Kaliumchlorat ausgehen.

Wird das Kaliumchlorat bei nach und nach steigender Temperatur erhitzt, so schmilzt es zunächst zu einer öligen Flüssigkeit und beginnt bei etwas höherer Temperatur sich unter Oxygengasentwicklung zu zersetzen. Erhält man nun die Masse nahezu bei dieser Temperatur, so dauert die Gasentwicklung zwar einige Zeit ununterbrochen an, nimmt aber dann nach und nach ab und hört endlich unter Dickflüssigwerden der Masse ganz auf. Eine Wägung würde nun ergeben, dass während der Reaction auf 1 Mgt. Kaliumchlorat 1 Mgt. Oxygen entwichen ist, dass also der Rückstand 1 Mgt. Kalium, 1 Mgt. Chlor und 2 Mgte. Sauerstoff enthielte. Wird diese Masse nun in möglichst wenig heissem Wasser aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten ein Körper heraus, der auf 1 Mgt. Kalium 1 Mgt. Chlor und 4 Mgte. Oxygen enthält, und dem daher die Formel: $K\,Cl\,O_4$ zukommt, während im Wasser Kaliumchlorür gelöst bleibt. Die Entstehung dieser beiden Körper aus dem Kaliumchlorat ergiebt sich aus folgendem Schema:



Es ist nun zunächst nicht einzusehen, warum, wie aus diesem Schema hervorgeht, nur ein Drittel des Oxygens zur Bildung des Kaliumchlorets verbraucht wird und zwei Drittel entweichen, und dass nicht nach folgendem Schema: $4\,K\,Cl\,O_3$ giebt $K\,Cl$ u. $3\,K\,Cl\,O_4$ sämmtliches Oxygen, welches in 1 Mgt. Kaliumchlorat enthalten ist, sich unter Bildung von Kaliumchlorür mit dem noch unzersetzten Chlorat vereinigt, und so 3 Mgte. Kaliumchlorat in 3 Mgte. Kaliumchloret überführt. Es ist daher der Process, durch welchen das Kaliumchloret entsteht, jedenfalls nicht ganz so einfach, wie es nach obigem Schema scheint, sondern wir sind im Gegentheil berechtigt anzunehmen, dass der eigentlichen Oxygengasentwicklung noch ein anderer Process vorangeht. — Wir werden nämlich bald ein Salz kennen lernen, dessen Formel $K\,Cl\,O_2$ ist und welches Kaliumchlorit genannt wird. Dieses Salz zersetzt sich sehr leicht in Kaliumchlorür und Oxygen: $K\,Cl\,O_2$ giebt $K\,Cl$ u. $2\,O$. — Nehmen wir nun an, dass beim Schmelzen die eine Hälfte des Kaliumchlorats von der andern Hälfte 1 Mgt. Oxygen aufnimmt, so enthält die geschmolzene Masse auf 1 Mgt. Kaliumchloret geradeauf 1 Mgt. Kaliumchlorit. Bei weiterer Zuführung von Wärme würde sich dann nur letzteres zersetzen. Den Process veranschaulichte sonach folgendes Schema:

$$2\,K\,Cl\,O_3$$
$$K\,Cl\,O_4 \text{ u. } K\,Cl\,O_2$$
$$K\,Cl \text{ u. } O_2$$

Die Annahme, dass das Kaliumchlorit wirklich auftrete, ist jedoch nicht nothwendig; dass diess geschehe, ist sogar wegen der grossen Unbeständig-

keit des Kaliumchlorits in höherer Temperatur höchst unwahrscheinlich; man hat vielmehr anzunehmen, dass jedes sich zersetzende Theilchen Kaliumchlorat, sich zunächst in Kaliumchloret und Kaliumchlorit spalte, und dass dieses letztere zu gleicher Zeit in Kaliumchlorür und Oxygen zerfalle, wodurch der Process vollkommen erklärt wäre.

Wie das Kaliumchlorat der Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Chlorate ist, so ist diess auch in Bezug auf das Kaliumchloret der Fall. Wir werden hier nur auf das Hydriumchloret näher eingehen.

Hydriumchloret: $HClO_4$, Ueberchlorsäurehydrat: [ClO_7HO]. Durch Wechselwirkung von Hydriumsulfat, H_2SO_4, und Kaliumchloret (in wässriger Lösung) entsteht Kaliumsulfat und Hydriumchloret: H_2SO_4 u. $2KClO_4$ giebt K_2SO_4 u. $2HClO_4$. Das Hydriumchloret kann ohne Zersetzung zu erleiden verflüchtigt und deshalb durch eine einfache Destillation von dem zurückbleibenden Kaliumsulfat getrennt werden. Man erhält auf diese Weise eine wässrige Lösung des reinen Salzes. Vermengt man diese mit einem Ueberschuss von Hydriumsulfat und destillirt noch einmal, so wird dadurch das überschüssige Wasser zurückgehalten und in die Vorlage geht das reine Hydriumchloret über.

Das Hydriumchloret ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, krystallinisch, schmilzt aber schon bei 45°. Es vereinigt sich unter starker Wärmeentwicklung und Zischen mit Wasser, indem es sogenanntes Krystallwasser aufnimmt. Auch aus der Luft zieht es mit grosser Begierde Wasser an und zerfliesst. Die wässrige Lösung schmeckt, wie alle löslichen Hydriumsalze, stark sauer. Es ist dem Hydriumchlorat in vieler Beziehung ähnlich; doch zeichnet es sich vor jenem, was höchst merkwürdig ist, durch grössere Beständigkeit aus. Sehr ausgezeichnet ist das Verhalten des Hydriumchlorets gegen Hydriumchlorür; denn während das Hydriumchlorat durch letzteres unter Chlorentwicklung zersetzt wird, findet zwischen Hydriumchlorür und dem Hydriumchloret selbst beim Erwärmen gar keine Einwirkung statt. Ebenso wird das Hydriumchloret weder von Hydriumsulfür noch von Schwefeldioxyd, SO_2 (siehe dort) zersetzt. Lackmuspapier wird dadurch geröthet ohne gebleicht zu werden. — Mit den elektropositiveren Metallen giebt das Salz unter Hydriumgasentwicklung, so wie mit Oxüren unter Auftreten von Hydriumoxür die entsprechenden Metallchlorete: Me u. $HClO_4$ giebt $MeClO_4$ u. H. — Me_2O u. $2HClO_4$ giebt H_2O u. $2MeClO_4$.

Chlorete. Wir verstehen demnach unter Chloret ganz allgemein ein Salz, welches neben 1 Mgt. eines Metalls 1 Mgt. Chlor und 4 Mgte. Oxygen enthält.

Die Chlorete sind den Chloraten im Allgemeinen sehr ähnlich. Wie diese verpuffen sie, wenn sie mit oxydirbaren Stoffen gemengt erhitzt werden, nur weniger heftig als die Chlorate. Ebenso sind sie in der Hitze beständiger als die Chlorate, wie schon aus ihrer Entstehung hervorgeht. In starker Hitze werden sie jedoch ohne Ausnahme in die entsprechenden Chlorüre und in Oxygen zerlegt: $MeClO_4$ giebt MeCl u. 4 O.

Vergleichen wir die bisher besprochenen Verbindungen, welche neben einem Metall noch Chlor und Oxygen enthalten, also z. B. das Natrium-Chlor-

oxür: Na Cl O, Natriumchlorit Na Cl O_2, Natriumchlorat Na Cl O_3 und Natriumchloret Na Cl O_4 mit einander, so zeigt sich hier die merkwürdige Thatsache, dass gerade die Verbindungen, welche das höhere Mischungsgewicht und die complicirtere Formel haben, die beständigeren sind. Obgleich man nun diese Körper, um ihre Aehnlichkeit in ihren Reactionen mit den Chlorüren veranschaulichen zu können, als Me (Cl O_3) und Me (Cl O_4) betrachten muss, so ist es doch kaum zweifelhaft, dass in ihnen dem Chlor eine elektropositive Function zuzuschreiben sei. Für diese Ansicht werden wir im Verhalten des Iods gegen die Chlorate einen Beleg finden und näher darauf eingehen. Es ist nun recht gut denkbar, dass wenn das Natrium und das an sich elektronegative Chlor gegen das Oxygen einen polaren Gegensatz bilden, diesem durch 3 oder 4 Mgte. Oxygen besser als durch 2 oder 1 Mischungsgewicht genügt wird, und dass eben hierin die grössere Beständigkeit dieser Verbindungen begründet ist.

In dem bis jetzt besprochenen Verhalten des Chlors gegen die Oxüre haben wir gesehen, dass durch dasselbe, wenn auch indirect, das Oxygen unter Bildung von Chlorüren deplacirt werden kann. Aus 6 Cl u. 6 Na H O werden 3 H_2O, 5 Na Cl u. K Cl O_3 und dieses letztere giebt beim Erwärmen K Cl u. 3 O, woraus also ersichtlich ist, dass durch 2 Mgte. des monodigen Chlors 1 Mgt. des diodigen Oxygens frei wird. Diese interessante Thatsache zeigt sich noch viel einfacher durch folgenden schönen Versuch. In dem Ofen Figur 51 liegt eine mit Calciumoxür, Ca_2O,* gefüllte Glasröhre, welche durch

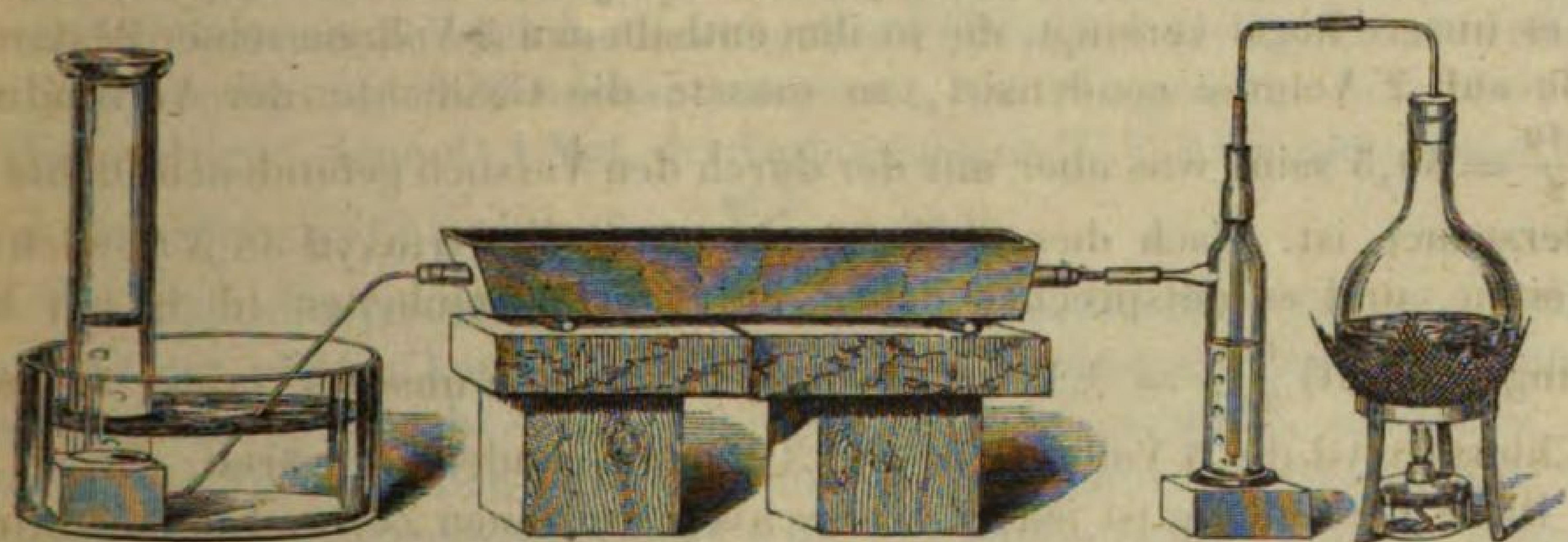


Fig. 51.

Kohlenfeuer bis zum schwachen Glühen erhitzt wird. In dem Glaskolben auf dem Drahtnetz befindet sich eine Chlormischung, bestehend aus Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein. Die Chlorentwicklung wird durch schwaches Erwärmen unterstützt und das sich entwickelnde Chlor, um es vollständig zu trocknen, durch concentrirte Schwefelsäure geleitet. Aus der Trockenflasche tritt es dann in die Glasröhre ein und kommt so mit dem erhitzten Calciumoxür in Berührung, welches unter diesen Verhältnissen unter Oxygenentwicklung direct in Calciumchlorür übergeht, nach folgendem Schema: Ca_2O u. 2 Cl giebt 2 Ca Cl u. O. Das frei werdende Oxygen kann auf gewöhnliche Weise, wie es die Figur zeigt, in einer pneumatischen Wanne aufgesammelt werden.

Aus letztem Schema ersehen wir direct, dass durch 2 Mgte. des monodigen Chlors 1 Mgt. des diodigen Oxygens deplacirt wird, und es wird sich in

* Gebrannter Kalk.

der Folge zeigen, dass diese Relation zwischen den monodigen und diodigen Elementen ganz allgemein stattfindet, wodurch sich folgendes Gesetz ergiebt: Wenn sich monodige und diodige Elemente gegenseitig vertreten, so sind für 1 Mgt. eines Monods stets $\frac{1}{2}$ Mgt. eines Diods oder für 1 Mgt. eines Diods stets 2 Mgte. eines Monods nothwendig. Wier drücken diess auch so aus: 1 Mgt. eines Diods ist 2 Mgtn. eines Monods oder 1 Mgt. eines Monods ist $\frac{1}{2}$ Mgt. eines Diods aequivalent.

Gegenseitige Vertretung der Monode und Diode.

Wir gehen nun zu der Betrachtung einiger anderer höchst interessanter Chlor-Oxygenverbindungen über, welche sich von den bisher besprochenen wesentlich unterscheiden.

Dichlortrioxyd: Cl_2O_3: Chlorigsäureanhydrid.* [ClO_3]. Der Kürze wegen werden wir diese Verbindung, wenn keine Missverständnisse obwalten können, Chlortrioxyd nennen. Sie entsteht durch die Einwirkung mancher desoxydirenden Körper auf Hydriumchlorat.*

Eigenschaften. Hellgrünes Gas, sehr leicht zersetzbar, zerfällt schon bei 57° unter schwacher Explosion in seine Bestandtheile, und zwar zeigt sich dabei, dass es auf 2 Vol. Chlorgas 3 Vol. Oxygen enthält, weshalb wir der Verbindung die Formel: Cl_2O_3 geben. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, dieses Gas zu condensiren.

Gasdichte.

Die Dichte dieses Gases wurde durch den directen Versuch als 38,3 gefunden. — Das Mgt. des Chlortrioxyd ist: $Cl_2O_3 = 119$. Wären in dem Gase, wie es unsere Regel verlangt, die in ihm enthaltenen 5 Volume seiner Bestandtheile auf 2 Volume condensirt, so müsste die Gasdichte der Verbindung $= \frac{119}{2} = 59,5$ sein, was aber mit der durch den Versuch gefundenen Dichte in Widerspruch ist. Nach diesem entspricht 1 Vol. Chlortrioxyd 38,3 Gewichtseinheiten, und es entsprechen daher 119 Gewichtseinheiten (d. h. ein Mischungsgewicht) $\frac{119}{38,3} = 3,1$, also nahezu 3 Volumen unseres Gases, wonach im Chlortrioxyd die 5 Volume Gas auf 3 Volume condensirt wären.

Diese Verbindung ist jedoch sehr schwer im reinen Zustand darzustellen, und ist in höherer Temperatur sehr leicht zersetzbar. Es ist daher möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass bei weiterer Untersuchung diese Ausnahme verschwinden, und dass sich auch hier eine Condensation auf 2 Volume herausstellen wird.

Das Chlortrioxyd verhält sich seiner leichten Zersetzbarkeit wegen gegen organische Körper wie Chlor; wirkt bleichend und zerstörend auf dieselben.

Von Wasser werden bloss 5 bis 6 Volume des Gases absorbirt und es scheint daher, dass Wasser und Chlortrioxyd, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, sich nicht chemisch mit einander vereinigen. Von einer Lösung von Natriumhydrat wird es aber unter Bildung von Natriumchlorit: $NaClO_2$ absorbirt: Cl_2Cl_3 u. 2 Na H O giebt H_2O u. 2 $NaClO_2$.

* Z. B. durch Einwirkung von Nitrogentrioxyd (salpetriger Säure) auf Hydriumchloratlösung.

Die allgemeine Formel der **Chlorite** ist $Me\,Cl\,O_2$, und wir verstehen daher unter Chlorit ein Salz, welches auf 1 Mgt. Metall 1 Mgt. Chlor und 2 Mgte. Oxygen enthhält. Sämmtliche Chlorite sind durch grosse Unbeständigkeit ausgezeichnet. In Bezug auf ihre Formel stehen sie zwischen den Chloroxüren und den Chloraten: $Me\,Cl\,O$ — $Me\,Cl\,O_2$ — $Me\,Cl\,O_3$. — Das Hydriumchlorit ist, wie schon bemerkt, noch nicht bekannt.* Chlorite.

Chlordioxyd: $Cl\,O_2$, Unterchlorsäureanhydrid: [$Cl\,O_4$]. Zur Darstellung dieses Körpers trägt man in Hydriumsulfat (conc. Schwefelsäure) nach und nach, bei niederer Temperatur gepulvertes Kaliumchlorat ein. Man erhält auf diese Weise ein Gemenge von Hydriumchlorat, Kaliumsulfat und überschüssigem Hydriumsulfat. Dieses Gemenge wird nun in einem Destillationsapparat bis höchstens 40^0 erwärmt, wodurch sich unsere Verbindung als dunkelgrünes schweres Gas entwickelt. Sie kann wegen ihres bedeutenden specifischen Gewichts in trockenen Flaschen direct aufgefangen werden.

Eigenschaften. Das Gas kann durch Kälte zu einer rothgelben Flüssigkeit condensirt werden, welche bei 20^0 siedet. Es ist ausserordentlich leicht zersetzbar. Bis zu 60^0 erwärmt zerfällt es unter Explosion in Chlor und Oxygen. Ebenso wird es durch Licht (hier nach und nach) in seine Bestandtheile zerlegt und es lässt sich auf diese Weise leicht zeigen, dass in 2 Vol. der Verbindung 1 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Oxygengas enthalten sind; dass also das Chlordioxyd aus 1 Vol. Chlorgas und 2 Vol. Oxygengas, welche auf 2 Volume condensirt sind, besteht. Die Dichte des Gases ist noch nicht durch den directen Versuch bestimmt, kann aber aus der Zusammensetzung des Gases nach unserm Condensationsgesetz mit der grössten Sicherheit berechnet werden; denn da 1 Mgt. der Verbindung = 67,5 2 Volumen entspricht, Gasdichte und Condensationsverhältniss.

so ist die Dichte des Chlordioxyds $= \frac{67,5}{2} = 33,7$.

Das Chlordioxyd ist durch seine leichte Zersetzbarkeit ein sehr gefährlicher Körper. Daher kommt es auch, dass, wenn man zu dem Kaliumchlorat ohne besondere Vorsicht Schwefelsäure giesst, Explosionen entstehen, da unter diesen Verhältnissen die Zersetzung des Dioxyds durch die zugleich auftretende Reactionswärme eingeleitet wird. (Man bedient sich dieser Reaction in der Analyse als Nachweis der Gegenwart der Chlorate).

Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit wirkt das Chlordioxyd auch sehr energisch auf organische Körper ein. Mengt man z. B. etwas Kaliumchlorat mit Zucker und befeuchtet dieses Gemenge mit einem Tropfen Hydriumsulfat, so wird durch die Bildung und Zersetzung des Chlordioxyds augenblicklich das Verbrennen der Masse veranlasst. (Auf dieser Reaction beruhten die früheren Feuerzeuge. An den Hölzchen befand sich ein Gemenge von Kaliumchlorat, Zucker und Schwefel oder dergl., welches sich dann beim Berühren des mit Schwefelsäure getränkten Asbests entzündete). Besonders instructiv und auffallend lässt sich die kräftig oxydirende Wirkung des Chlordioxyds durch folgenden Versuch zeigen. Auf dem Boden des Cylinders Figur 52 befindet sich etwas Phosphor und Kaliumchlorat, welches mit Wasser übergossen wird. Lässt man nun durch die Trichterröhre

* Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Hydriumchlorit durch Wechselwirkung von Hydriumoxür und Chlortrioxyd bei sehr niederer Temperatur erhalten werden kann.

einige Tropfen Schwefelsäure zufliessen, wodurch also Chlordioxyd erzeugt wird, so beginnt ein lebhaftes Verbrennen des Phosphors; indem er sich unter Feuererscheinung mit dem Oxygen des Chlordioxyd vereinigt. (Auch kann man die Schwefelsäure mittels einer Pipette mit langer Röhre, deren Ende fast bis auf den Boden des Gefässes reicht, zufliessen lassen: in jedem Fall aber nur in kleinen Antheilen, weil sonst die Reaction zu heftig wird und ein Umherschleudern der Masse veranlassen könnte. Bei einiger Vorsicht ist der Versuch jedoch ganz gefahrlos).

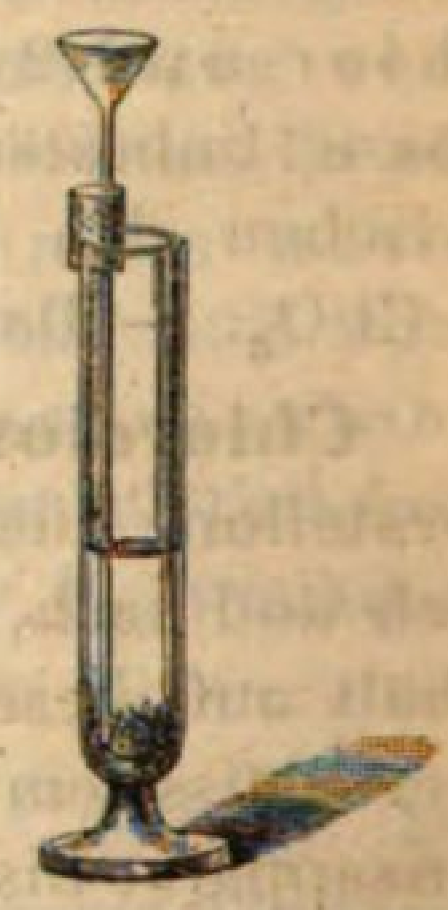


Fig 52.

Von Wasser wird das Chlordioxyd in grosser Menge absorbirt. Beim Erkälten giebt eine solche Lösung grüne Krystalle, deren Zusammensetzung jedoch noch nicht festgestellt ist.

Mit festem Natriumhydrat in Berührung gebracht, explodirt das Chlordioxyd durch die bei der Reaction auftretende Wärme; aber durch die Einwirkung des Chlordioxyds auf eine verdünnte wässrige Lösung von Natriumhydrat entsteht neben Wasser ein Gemenge von Natriumchlorit und Natriumchlorat:

$$2\ Cl\ O_2 \text{ u. } 2\ Na\ H\ O \text{ giebt } H_2O \text{ u } K\ Cl\ O_2 \text{ u. } K\ Cl\ O_3.^*$$

Würde sich das Chlordioxyd direct mit Oxüren vereinigen können, so müssten die daraus hervorgehenden Salze die allgemeine Formel $M_2\,Cl\,O_3$ erhalten; aber, wie wir weiter unten noch ausführlicher besprechen werden, liegt es eben in dem Character der Monode, hier des Chlors, begründet, dass sie keine Salze bilden, in welchen auf 1 Mgt. des Monods 2 Mgte. Metall kämen.

Würde sich das Chlordioxyd dagegen, ohne Zersetzung zu erleiden, direct mit den Metallen vereinigen lassen (wie sich z. B. die elektronegativen Monode mit den Metallen vereinigen), so würden dadurch die entsprechenden Chlorite entstehen: Me u. $Cl\ O_2$ geben $Me\ Cl\ O_2$; allein diese Reaction kann wegen der leichten Zersetzbarkeit des Chlordioxyds nicht wohl statthaben. Aber auch abgesehen davon spricht sehr viel dafür, dass die Chlorite wirklich als Salze der Formel $Me\ (Cl\ O_2)$ aufzufassen seien, dass in ihnen also das Chlordioxyd die Function eines Monods habe. Die Formeln der Chlorate und Chlorete wären, wie auch oben schon erwähnt, dem entsprechend $Me\,(Cl\ O_3)$ u. $Me\,(Cl\,O_4)$ obgleich die Körper $(Cl\ O_3)$ und $(Cl\ O_4)$ nicht bekannt und daher nur hypothetisch sind. Wir werden auf diese Verhältnisse bei der Betrachtung des dem Chlordioxyd in vieler Beziehung analogen Schwefeldioxyds, $S\ O_2$, Schwefeltrioxyds, $S\ O_3$, und des hypothetischen Schwefeltetraoxyds, $S\ O_4$, zurückkommen.

Ausser den bisher betrachteten Oxygen-Chlorverbindungen sind noch zwei andere bekannt. Beide sind nur sehr unvollkommen untersucht und bieten bis jetzt durchaus kein Interesse dar. Man hat der einen Verbindung die Formel $Cl_6\,O_{13}$ gegeben und sie Chlorochlorsäure genannt. Die andere Verbindung soll auf 6 Mgte. Chlor 17 Mgte. Oxygen enthalten, also der Formel $Cl_6\,O_{17}$ entsprechen; sie wird Chlorüberchlorsäure genannt. Beide Namen

* Es ist daher wahrscheinlich, dass die Entstehung der beim Erkälten der wässrigen Lösung des Chlordioxyds sich bildenden Krystalle auf einem analogen Processe beruht.

sind in hohem Grade unpassend, da diese Verbindungen in ihren Eigenschaften nicht das Geringste mit einer Säure gemein haben.

Uebersichtliche Zusammenstellung der Verbindungen des Chlors und Oxygens, sowie der bis jetzt betrachteten chlorhaltigen Salze.

Die einfachste Verbindung des Chlors mit Oxygen enthält auf 1 Vol. Oxygen 2 Vol. Chlor. Wir gaben ihr daher die Formel Cl_2O und nannten sie darnach Chloroxür. Das Chloroxür giebt, wenn es mit Metalloxüren in Berührung kommt, Metallchloroxüre nach dem Schema: Me_2O u. Cl_2O giebt $2\ MeClO$.

Die zweite Verbindung des Chlors mit Oxygen enthält auf 3 Mgte. Oxygen 2 Mgte. Chlor, wir gaben ihr deshalb die Formel Cl_2O_3 und nannten sie Dichlortrioxyd. Kommt diese Verbindung unter gewissen Bedingungen mit Metalloxüren in Berührung, so bilden sich Salze, deren Charakter durch die Formel $MeClO_2$ gegeben ist, und die wir Chlorite nannten: Cl_2O_3 u. Me_2O giebt $2\ MeClO_2$.

Vergleicht man nun die Formel der Chlorate und Chlorete mit derjenigen der Chlorite und Chloroxüre, so sieht man, dass, wenn jene Salze auf dieselbe Weise entstehen sollten, wie letztere, die Oxyde: Cl_2O_5 (Dichlorpentoxyd) und: Cl_2O_7 (Dichlorheptoxyd) bekannt sein müssten; denn: Cl_2O_5 u. M_2O giebt $2\ MeClO_3$ und Cl_2O_7 u. Me_2O giebt $MeClO_4$. Das Dichlorpentoxyd und Dichlorheptoxyd konnten aber bis jetzt noch nicht dargestellt werden. Wenn diese Verbindungen überhaupt existiren, so sind sie jedenfalls sehr leicht zersetzbar; und es ist wahrscheinlich, dass sie bei den Temperaturen, über welche wir zu verfügen haben, überhaupt nicht bestehen können. Wir nennen solche Körper, deren Existenz wir aus gewissen Analogien erschliessen, und von welchen wir annehmen müssen, dass sie nur deshalb nicht darstellbar sind, weil wir die Bedingungen, welche zu ihrer Existenz nothwendig sind, nicht erfüllen können, hypothetische Körper. Indem wir nun noch das Element Chlor, sowie die generelle Formel der Chlorüre beiziehen, ergeben sich folgende zwei Reihen:

Chlor	Cl	Chlorür	$MeCl$
Chloroxür	Cl_2O	Chloroxür	$MeClO$
Chlortrioxyd	Cl_2O_3	Chlorit	$MeClO_2$
Chlorpentoxyd	Cl_2O_5?	Chlorat	$MeClO_3$
Chlorheptoxyd	Cl_2O_7?	Chloret	$MeClO_4$

Man sieht aus dieser Reihe, dass das Chloroxür zwischen dem Chlor und den Chloroxyden steht und ebenso steht das Metallchloroxür zwischen den Chlorüren und den Chloroxygensalzen. Nach dieser Reihe wäre das Metallchloroxür ebenfalls als ein Salz zu betrachten und es zeigt auch in der That mit den Chloriten ausgesprochene Analogien. Wir müssten es demnach in dieser Beziehung als: $Me(ClO)$ betrachten, und könnten diese Klasse von Salzen Chlorote nennen; der Name Chloroxür würde nach dieser Auffassung in Dichlormonoxyd oder einfacher in Chlormonoxyd, Cl_2O, übergehen. Fassen wir dagegen seine Analogien mit den Oxüren, besonders seine Entstehung in's Chlorote.

Auge, so kann die Verbindung ebenso gut als: (Me Cl) O betrachtet und wie wir diess oben thaten, zur Gruppe der Oxüre gerechnet werden. Wir lernen also in dem Metallchloroxür oder dem Chlorot einen Körper kennen, welcher den Uebergang von der Gruppe der Oxüre zu der grossen Gruppe der Salze bildet. (Vergleiche oben Seite 34).

Wenn nun durch die Endsilben -ot, -it, -at, -et gleichsam die Anzahl der in den Salzen enthaltenen Mischungsgewichte Oxygen ausgedrückt werden sollen, so wäre es consequenter, die Silben in alphabetischer Ordnung anzuwenden, so dass z. B. durch -at 1 Mgt., durch -ot aber 4 Mgte. Oxygen bezeichnet wären. Da aber die Bezeichnung Chlorit und Chlorat für $MeClO_2$ und $MeClO_3$ schon allgemein angenommen ist, so würde eine Aenderung der Endsilben zu vielen Missverständnissen Veranlassung geben, weshalb wir lieber diese Unregelmässigkeit in der Bezeichnung beibehalten; und es ist eben einfach zu merken, dass -ot = 1, -it = 2, -at = 3, -et = 4 Mgte. Oxygen bedeutet.

Monodiodsalze.

Man könnte diesen Salzen zum Unterschied von jenen, welche auf 1 Mgt. eines Metalls 1 Mgt. eines Monods enthalten, und die wir schlechtweg Salze nennen, den generellen Namen Monodiodsalze geben; weil sie neben einem Monod auch ein Diod enthalten.

Es bleibt uns nun noch übrig, die Beziehungen der Polarformeln dieser Verbindungen zu den atomistischen darzulegen, so wie auf eine dabei in Betracht kommende Theorie etwas näher einzugehen. Zu dem Ende muss aber noch vorausgeschickt werden, dass wir in folgender Entwicklung und Vergleichung, um Confusionen zu vermeiden, für die Verbindungen, welchen die Polarformel Me_2O oder die atomistische Formel [*Me O*] entspricht, ausschliesslich die Bezeichnung Oxür gebrauchen werden. Nur wenn wir bei zusammengesetzten Verbindungen mit der atomistischen Nomenclatur in Widerspruch kämen, werden wir auch für Oxür den Namen Oxyd setzen, dann aber, um Verwechslung zu vermeiden, stets die generelle Formel [*Me O*] beifügen.

Wir haben oben dargethan, weshalb das Chloroxür ebenso gut zu der Gruppe der Oxyde als zu der der Oxüre gezählt werden kann *, und es sei hier bemerkt, dass es in den atomistischen Formeln ausschliesslich als Oxyd betrachtet wird.

Es wird sich im Verlauf der fernern Entwicklung zeigen, dass durch die Vereinigungen der Oxyde mit Wasser im Allgemeinen sauerschmeckende Verbindungen entstehen. Diese sauer schmeckenden Verbindungen, welche also sämmtlich die Bestandtheile des Wassers enthalten, haben zu der chemischen Bezeichnung Säure die Veranlassung gegeben.** Es muss aber besonders hervorgehoben werden, dass nicht jenen Oxyden, sondern nur ihrem Vereinigungsproduct mit Wasser der saure Geschmack eigen ist. Allein, weil das Wasser als ein so ganz gewöhnlicher Stoff in jeder beliebigen Menge zur Verfügung steht, und weil es, wie ein ausgezeichneter Chemiker vortrefflich sagte, nichts kostet, nimmt man auf die Gegenwart seiner Bestandtheile keine weitere Rücksicht, und gebraucht den Namen Säure ausschliesslich für das Oxyd, als den kostbarern

* d. h. zu der Gruppe, in welcher wir auf 2 Mgte. eines Monods mehr als 1 Mgt. Oxygens annehmen, indem wir dieses Oxyd als den Uebergang von den Oxüren zu den Oxyden im engern Sinne betrachten.

** Wir haben Seite 51 die Säuren als Salze definirt, welche Hydrium als Metall enthalten.

und deshalb wichtigern Theil der Verbindung. In der Regel vernachlässigt man das Wasser ganz; wenn seiner dennoch Erwähnung geschehen muss, wird es höchstens als Hydratwasser der Säure angeführt, und dann spricht man wohl auch von einem Säurehydrat. In der Regel wird aber Säure ganz ohne Unterschied sowohl für den Theil der Verbindung, welchen wir ausschliesslich Oxyd nennen, als auch für das Säurehydrat gebraucht, wodurch, besonders für den Anfänger, endlose Confusionen entstehen. Man hat daher auch das Bedürfniss gefühlt, für den Körper, welchen wir in unserer Entwicklung schlechtweg Oxyd nennen, eine besondere Benennung einzuführen und hat ihn wasserfreie Säure oder Säureanhydrid genannt. So unglücklich immerhin diese Benennung gewählt ist, weil überhaupt von keiner Säure, welche nicht die Bestandtheile des Wassers enthält, die Rede sein kann, so wäre dadurch dennoch bei consequenter Benutzung derselben einer Verwechslung so ganz verschiedener Körper vorgebeugt; allein diess geschieht nicht. Säureanhydrid. Wasserfreie Säure.

Nach der atomistischen Benennungsweise, (sie wird hier so genannt, weil sie mit der atomistischen Theorie ganz innig zusammenhängt) ist auch unserm Dichlormonoxyd: Cl_2O oder: $[ClO]$ der Name Säure beigelegt worden, und zwar hat man dieses specielle Oxyd oder diese specielle Säure des Chlors, um sie von den übrigen zu unterscheiden, aus Gründen, die wir bald kennen lernen werden, unterchlorige Säure oder auch wohl wasserfreie unterchlorige Säure oder Unterchlorigsäureanhydrid genannt. Der gewöhnliche atomistische Name ist unterchlorige Säure.

Wenn sich nun 1 Atom unterchloriger Säure mit 1 Atom Natriumoxyd, $[NaO]$ vereinigt, entsteht das Atom: $[NaO,\ ClO]$. Es wird nämlich angenommen, dass die Atome des Natriumoxyds und der unterchlorigen Säure sich bei ihrer Vereinigung zur neuen Verbindung nicht von einander trennen, sondern dass sie sich als Gruppen, wie sie ausserhalb der Verbindung waren, aneinander anlagern; d. h. man nimmt an, dass in einem Atom dieser Verbindung 1 Atom Natriumoxyd auf 1 Atom unterchlorige Säure enthalten ist und nennt demzufolge den Körper unterchlorigsaures Natriumoxyd: $[NaO,\ ClO]$. (Unser Name der Verbindung ist Natriumchlorot oder Natrium-Chloroxür: NaCl O).

In ähnlicher Weise wird angenommen, dass alle Salze, welche durch Vereinigung von Oxüren $[MeO]$ und Säureanhydriden entstehen, diese Stoffe, auch nach ihrer Vereinigung als solche, enthalten. Die auf dieser Hypothese fussende Theorie hat man die Binärtheorie der Salze genannt. Bei der Betrachtung der Sulfate, einer andern ausgezeichneten Klasse von Salzen, werden wir auf diese Theorie zurückkommen, und dort die Unwahrscheinlichkeit der ihr zu Grunde liegenden Hypothese, sowie die Nutzlosigkeit der Theorie — in Anbetracht der gegenwärtigen Entwicklung der Wissenschaft — darthun. Die Binärtheorie ist mit der atomistischen Theorie so innig verwachsen, dass wir sie in der atomistischen Theorie mit einbegreifen. Erst in neuester Zeit ist der Versuch gemacht worden, eine andere Theorie, welcher ebenfalls die Atomistik wenigstens theilweise zu Grunde liegt, zur Geltung zu bringen. Wir werden derselben am Schlusse Erwähnung thun.

Dieses vorausgeschickt, können wir uns in Betreff der übrigen atomistischen Formeln der erwähnten Chlorverbindungen kurz fassen.

Das Dichlortrioxyd, Cl_2O_3, erhält die atomistische Formel $[ClO_3]$ und wird chlorige Säure, Chlorigsäureanhydrid oder wasserfreie chlorige Säure genannt. Durch Vereinigung von 1 Atom chloriger Säure mit 1 Atom Oxür $[MeO]$ entsteht das Salzatom der generellen Formel: $[MeO,\ ClO_3]$ und wird chlo-

rigsaures Metalloxyd genannt, z. B. chlorigsaures Natriumoxyd: $[Na\,O,\ Cl\,O_3]$ (Wir nennen diese Salze Chlorite: $Me\,Cl\,O_2$).

Die Chlorate, $Me\,Cl\,O_3$, erhalten die atomistische Formel $[Me\,O,\ Cl\,O_5]$. Man nimmt in ihnen das hypothetische Atom: $[Cl\,O_5]$ an und nennt dasselbe Chlorsäure, wasserfreie Chlorsäure oder Chlorsäureanhydrid, und die Salze, welche diese Säure enthalten sollen, werden demgemäss chlorsaure Salze genannt, z. B. chlorsaures Natriumoxyd $[Na\,O,\ Cl\,O_5]$. — Nachdem für das Atom $[Cl\,O_5]$ der Name Chlorsäure angenommen war, hat man für das Atom $[Cl\,O_3]$, um anzuzeigen, dass es weniger Atome Oxygen enthält, den Namen chlorige Säure gewählt und dem entsprechend wurde das Atom $[Cl\,O]$, da es noch weniger Atome Oxygen enthält als die chlorige Säure, unterchlorige Säure genannt.

Die Chlorete, $Me\,Cl\,O_4$, erhalten die atomistische Formel $[Me\,O,\ Cl\,O_7]$. Man nimmt in ihnen das hypothetische Atom $[Cl\,O_7]$ an und nennt dasselbe, weil es noch mehr Oxygenatome als die Chlorsäure enthält: Ueberchlorsäure oder Perchlorsäure etc. und die Verbindungen, welche dieses Atom enthalten, erhalten demgemäss den generellen Namen überchlorsaure oder perchlorsaure Salze, z. B. überchlorsaures Natriumoxyd $[Na\,O,\ Cl\,O_7]$.

Die Verbindung, welche wir Hydriumchloroxür oder als Salz betrachtet, Hydriumchlorot nennen, $H\,Cl\,O$, erhält die atomistische Formel: $[Cl\,O,\ H\,O]$ und wird Unterchlorigsäurehydrat oder wasserhaltige unterchlorige Säure genannt.

Das Hydriumchlorat, $H\,Cl\,O_3$, erhält die atomistische Formel: $[Cl\,O_5,\ H\,O]$ und wird Chlorsäurehydrat oder wasserhaltige Chlorsäure genannt.

Das Hydriumchloret, $H\,Cl\,O_4$, erhält die atomistische Formel: $[Cl_7\,O,\ H\,O]$ und wird Ueberchlorsäurehydrat oder wasserhaltige Ueberchlorsäure genannt.

Wir lassen nun eine Vergleichung der Polarformeln und atomistischen Formeln folgen:

Chlormonoxyd	$Cl_2\,O$	Unterchlorige Säure	$[Cl\,O\]$
Chlortrioxyd	$Cl_2\,O_3$	Chlorige Säure	$[Cl\,O_3]$
Chlorpentoxyd	$Cl_2\,O_5$?	Chlorsäure	$[Cl\,O_5]$?
Chlorheptoxyd	$Cl_2\,O_7$?	Ueberchlorsäure	$[Cl\,O_7]$?

Die atomistischen Formeln unterscheiden sich von den Polarformeln nur dadurch, dass sie statt der 2 Mgte. Chlor, Cl_2, bloss 1 Atom Chlor enthalten. Diess kann nicht anders sein; denn da Cl in beiden Formeln denselben Werth hat, 1 Atom Oxygen $[O]$ aber nur den halben Werth von 1 Mgt. Oxygen, so kann auch die atomistische Formel nur die Hälfte des Chlors der Polarformel verlangen, und es sind daher die Mischungsgewichte genau das Doppelte von den Atomgewichten der entsprechenden Verbindungen.

Polarformel und Atomformel der Monodiodsalze:

Chlorot	$Me\,Cl\,O$	Unterchlorigsaures Salz	$[Me\,O,\ Cl\,O\]$
Chlorit	$Me\,Cl\,O_2$	Chlorigsaures Salz	$[Me\,O,\ Cl\,O_3]$
Chlorat	$Me\,Cl\,O_3$	Chlorsaures Salz	$[Me\,O,\ Cl\,O_5]$
Chloret	$Me\,Cl\,O_4$	Ueberchlorsaures Salz	$[Me\,O,\ Cl\,O_7]$.

Vergleichen wir die Polarformeln dieser Verbindungen mit ihren atomististischen Formeln, so sehen wir, wie in den Polarformeln auf je 1 Mgt. Metall 1 Mgt. Chlor kommt, so in der atomistischen Formel auf je 1 Atom Metall 1 Atom Chlor; aber in jeder der atomistischen Formeln sind doppelt so viel Atome Oxygen

enthalten, als in dem entsprechenden Salz nach der Polarformel Mischungsgewichte Oxygen enthalten sind. Da aber 1 Mgt. Oxygen den doppelten Werth von 1 Atom Oxygen hat, und das Mischungsgewicht mit dem Atomgewicht der Metalle und des Chlors übereinstimmt, so ist klar, dass das Mischungsgewicht dieser Verbindungen mit ihrem Atomgewicht übereinstimmen muss, z. B.: $[NaO, ClO_5] = [NaClO_6] = NaClO_3$. (Man braucht sich bloss in's Gedächtniss zu rufen, dass durch Vereinigung von 1 Atomgewicht Oxür $[MeO]$ und 1 Atomgewicht Säure $[ClO_5]$ nur 1 Atomgewicht Salz $[MeO, ClO_5]$ entsteht, während aus der Vereinigung von 1 Mgt. Oxür und 1 Mgt. Chlorpentoxyd 2 Mgte. Chlorat resultiren: Me_2O u. Cl_2O_5 geb. $2\,MeClO_3$).

Schliesslich sei noch bemerkt, dass das Chlordioxyd ClO_2 die atomistische Formel $[ClO_4]$ erhält und, weil diess Atom weniger Oxygen enthält als das Atom der Chlorsäure, Unterchlorsäure genannt wird. In Betreff dieser Verbindung kann aber von einer Säure durchaus nicht die Rede sein; denn es existiren keine Verbindungen, welchen die generelle Formel: $[MO, ClO_4]$ entspräche. Man hat ihr den Namen bloss deshalb gegeben, weil sie nach ihrer atomistischen Formel in der Reihe der Säureanhydride zwischen die chlorige Säure und die Chlorsäure eingeschoben werden kann. Allein es liegt auch hierin nicht die entfernteste Rechtfertigung für den Namen; denn man sieht deutlich, dass die Verbindung durchaus nicht in jene Reihe, deren Glieder die Oxygenatome nur nach ungeraden Zahlen enthält, hineinpasst.

b. Oxygen und Brom.

Das dem Chloroxür analoge Bromoxür ist bis jetzt noch nicht bekannt. Es scheint sich zwar bei der Einwirkung von Brom auf in Wasser zertheiltes Quecksilberoxür das dem Hydrium-Chloroxür analoge Hydrium-Bromoxür vorübergehend zu bilden, und ebenso entstehen bleichende Flüssigkeiten, wenn Brom auf eine Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat einwirkt, was auch die Bildung der entsprechenden Metall-Bromoxüre wahrscheinlich macht; allein diese Verbindungen sind noch unbeständiger als die Chloroxüre und zerfallen sehr schnell in Bromüre und Bromate.

Durch die Einwirkung von Brom auf abgekühltes Wasser entsteht das dem Hydriumchlorüroxür: $HCl + HClO + 9\,HO$ analoge Hydriumbromüroxür: $HBr + HBrO + 9\,HO$.

Von den Monodiodsalzen des Broms sind nur die den Chloraten entspresprechenden Bromate bekannt. Sie werden in ganz ähnlicher Weise wie die Chlorate erhalten. Wir haben hier nur auf das Hydriumbromat näher einzugehen.

Hydriumbromat: $HBrO_3$, Bromsäurehydrat: $[BrO_5, HO]$. Es wird durch Wechselzersetzung von Hydriumsulfat und Bariumbromat erhalten: H_2SO_4 u. $2\,BaBrO_3$ giebt Ba_2SO_4 u. $2\,HBrO_3$.

Farblose dickflüssige Flüssigkeit, von saurem Geschmack, zerlegt sich schon bei 100° in Hydriumoxür, Oxygengas und Bromgas. Gegen andere Stoffe verhält sie sich wie das Hydriumchlorat.

c. Oxygen und Iod:

Direct können sich Iod und Oxygen auf keine Weise mit einander verei-

gen; auf indirectem Wege kann aber eine Verbindung erhalten werden, welche auf 2 Mgte. Iod 5 Mgte. Oxygen enthält. Wir nennen diese Verbindung:

Diiodpentoxyd: I_2O_5; wasserfreie Iodsäure, Iodsäureanhydrid. [IO_5]. Die Verbindung wird durch Erhitzen des Hydriumiodats bis zu 170° erhalten. Bei dieser Temperatur wird das Salz zersetzt, es entweicht Wasser und zurück bleibt als weisse amorphe Masse dieses Oxyd: 2 HIO_3 giebt H_2O u. I_2O_5. In stärkerer Hitze zersetzt sich das Iodpentoxyd stets in seine Bestandtheile. Mit Hydriumoxür giebt es wieder Hydriumiodat: H_2O u. I_2O_5 giebt 2 HIO_3.

Wir haben hier somit in dem Iodpentoxyd, I_2O_5, einen Körper kennen gelernt, welcher genau dieselbe Zusammensetzung und Formel hat, wie die oben beim Chlor (Seite 121) als hypothetisch erwähnte Verbindung der Formel Cl_2O_5 und die Annahme derselben ist daher durch die wirklich existirende ihr analoge Iodverbindung vollkommen gerechtfertigt.

Wenn dieses Iodoxyd sich mit Oxüren vereinigt, entstehen Verbindungen,
Iodate. die Iodate genannt werden und deren generelle Formel $MeIO_3$ ist. Ausserdem enstehen die Iodate ganz auf dieselbe Weise, wie die Chlorate und Bromate; nämlich durch Behandlung gewisser Oxüre mit Iod. Versetzt man die Lösung des so erhaltenen Natriumiodats mit einer Lösung von Bariumchlorür, so bildet sich Natriumchlorür, welches in Lösung bleibt und Bariumiodat scheidet sich als weisser unlöslicher Körper aus: $NaIO_3$ u. $BaCl$ giebt $NaCl$ u. $BaIO_3$.

Wird nun dieses Bariumiodat mit einer wässerigen Lösung von Hydriumsulfat behandelt, so bildet sich lösliches Hydriumiodat und das Bariumsulfat bleibt als weisser Körper ungelöst. Zunächst interessirt uns bloss das

Hydriumiodat: HIO_3, Iodsäurehydrat: [IO_5, HO]. In Wasser leicht löslich, kann aus der wässrigen Lösung in Krystallen erhalten werden. Beim Erwärmen wird das Hydriumiodat zunächst in Hydriumoxür und Iodpentoxyd zerlegt. Reducirend wirkende Substanzen scheiden daraus das Iod ab. So giebt z. B. Schwefeldioxyd, wenn es auf die wässerige Lösung des Hydriumiodats einwirkt, unter Ausscheidung von Iod, Hydriumoxür und Schwefeltrioxyd, welches letztere sich aber sogleich mit Hydriumoxyd zu Hydriumsulfat vereinigt: 2 HIO_3 u. 5 SO_2 geben H_2O, 2 I u. 5 SO_3. — (5 SO_3 u. 5 H_2O geben 5 H_2SO_4). Lässt man aber noch mehr Schwefeldioxyd einwirken, als nach diesem Schema nothwendig ist, so wird unter Bildung einer neuen Quantität Hydriumsulfat das Iod in Hydriumiodür übergeführt: 2 I u. SO_2 u. 2 H_2O giebt H_2SO_4 u. 2 HI. — Hydriumiodür giebt mit Hydriumiodat, Iod und Hydriumoxür: HIO_3 u. 5 HI giebt 3 H_2O u. 6 I. — Hydriumchlorür und Hydriumiodat geben ebenfalls Hydriumoxür, aber das Chlor und Iod vereinigen sich theilweise im Momente des Freiwerdens zu Iodtrichlorid, so dass nur ein Theil des Chlors im freien Zustand auftritt. HIO_3 u. 5 HCl giebt 3 H_2O u. ICl_3 u. 2 Cl. (Aehnlich wirkt auch das Hydriumsulfür H_2S auf das Hydriumiodat. — Auch mehrere organische Stoffe, wie Morphium, Narcotin

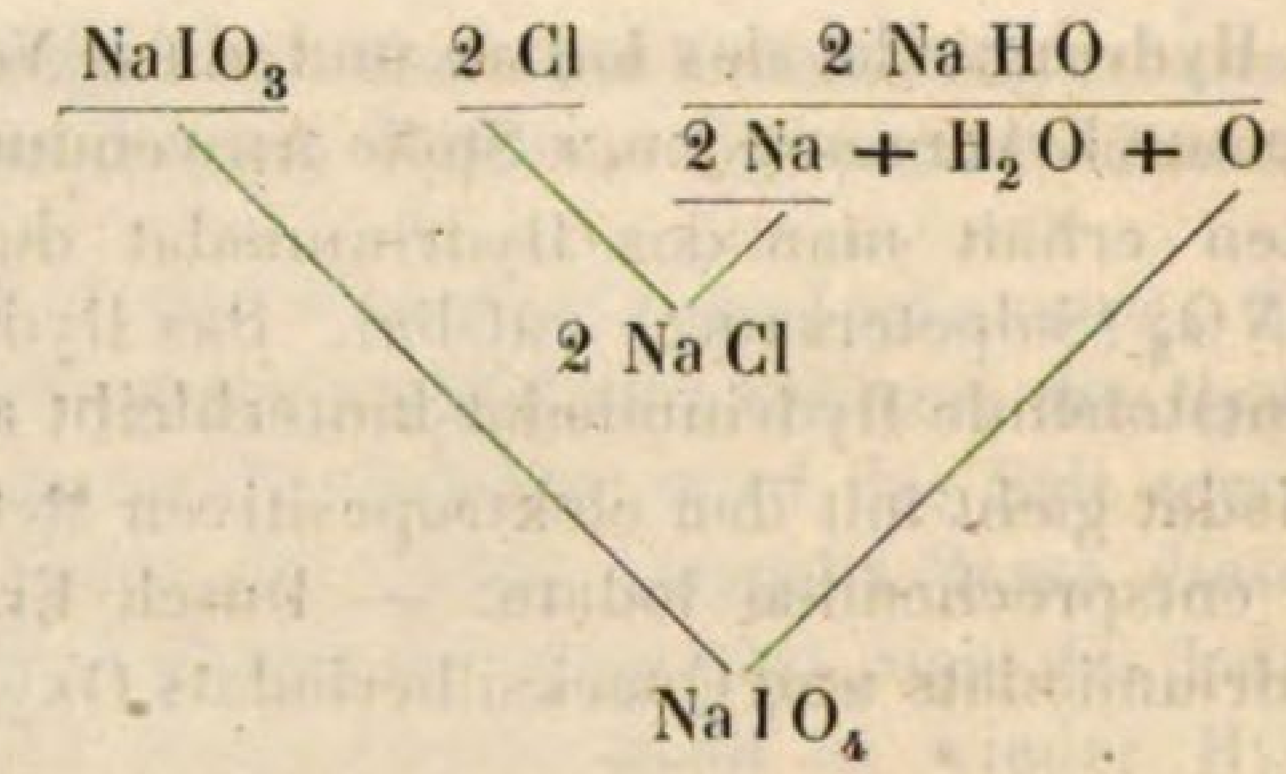
scheiden aus dem Hydriumiodat das Iod ab und diess Verhalten erleidet daher in der Analyse zur Erkennung jener Stoffe Anwendung).

Am einfachsten erhält man das Hydriumiodat durch Einwirkung von Hydriumnitrat, HNO_3 (Salpetersäure) auf Iod. Das Hydriumnitrat wird desoxydirt und das entstehende Hydriumiodat hinterbleibt als weisse Masse.

Das Hydriumiodat giebt mit den elektropositiven Metallen sowie mit fast allen Oxüren die entsprechenden Iodate. — Durch Erhitzen geben sie mit Ausnahme des Hydriumiodats und Quecksilberiodats Oxygen und die entsprechende Iodüre.

Eine höchst interessante Bildungsweise der Iodate ist folgende. Lässt man nämlich auf die Lösung des Kaliumchlorats Iod einwirken, so wird aus ersterem das Chlor deplacirt und das Iod übernimmt dessen Function, indem Kaliumiodat entsteht. Noch schneller geht die Reaction vor sich, wenn man das Iod auf Hydriumchlorat einwirken lässt. Man giebt daher, um das Kaliumchlorat in Iodat überzuführen, zu der Lösung des erstern einige Tropfen Hydriumsulfat, damit sich etwas Hydriumchlorat bildet; nun trägt man das Iod unter Erwärmen ein und zwar so lange, als es sich auflöst, ohne die Flüssigkeit braun zu färben. Das Iod reagirt zunächst nur auf das durch das Hydriumsulfat erzeugte Hydriumchlorat und führt dieses, indem es daraus das Chlor abscheidet, in Hydriumiodat über. Das Hydriumiodat reagirt nun seinerseits auf einen bestimmten Theil des noch vorhandenen Kaliumchlorats und erzeugt, indem es sich damit in Kaliumiodat und Hydriumchlorat umsetzt, wieder genau so viel dieses letzten Salzes in der Lösung, als durch das Hydriumsulfat ursprünglich erzeugt wurde, auf welches nun von Neuem Iod, wie so eben besprochen, einwirkt. Und es erhellt, dass, da sich dieser Process so lange wiederholt, als noch Kaliumchlorat vorhanden ist, schon eine ganz geringe Menge Hydriumsulfat begünstigend auf die Bildung des Iodats einwirkt. Das Endresultat der Reaction ergiebt sich aus folgendem Schema: $KClO_3$ u. I giebt KIO_3 u. Cl. Aus dieser Reaction geht hervor, dass unter gewissen Verhältnissen das elektronegative Chlor durch das elektropositive Iod abgeschieden werden kann; während wir doch sahen, dass aus den Iodüren unter allen Umständen das Iod durch das elektronegativere Chlor deplacirt wird. Wir schliessen aus diesem Verhalten, dass in den Monodiodsalzen dem elektronegativen Monod im Gegensatz zum Diod eine elektropositive Function zukomme, und finden eben darin die Erklärung, wesshalb das elektropositivere Iod das elektronegativere Chlor aus diesen Verbindungen abscheiden kann. (Vergleiche oben S. 117: Chlorate und Chlorete, und S. 107: Entstehung des Chloroxürs. Iod scheidet das Chlor aus den Chloraten aus.

Iodete: $MeIO_4$, überiodsaure Salze: [*MeO*, *IO*$_7$]. Die Iodete sind die Analoga der Chlorete, können jedoch nicht auf dieselbe Weise durch Erhitzen der Iodate erzeugt werden, wie jene aus den Chloraten. Man erhält das Natriumiodet, wenn man in eine Lösung von Natriumiodat, welche ausserdem noch Natriumhydrat enthält, Chlorgas leitet; es bildet sich in diesem Falle nicht Natrium-Chloroxür, sondern nur Natriumchlorür, indem sich das Oxygen mit dem Iodat zu Iodet vereinigt: Iodete.



Das Chloriodet tritt jedoch nicht als solches auf, sondern das Salz enthält ausserdem noch die Bestandtheile des Natriumhydrats und Wassers. Aus dieser Verbindung wird auf Umwegen das Hydriumiodet, welches uns hier allein interessirt, gewonnen.

Hydriumiodet: HIO_4, Ueberiodsäurehydrat: $[IO_7, HO]$. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich. Aus der Lösung können Krystalle erhalten werden, welche 2 Mgte. Hydriumoxyd als sogenanntes Krystallwasser enthalten. Ihre Formel ist daher: $HIO_4 + 2\,H_2O$. Die Krystalle schmelzen bei 130°, verlieren ihr Krystallwasser und gehen bei höherer Temperatur unter Oxygengasentwicklung in Iodpentoxyd, I_2O_5, über.

Die übrigen Verbindungen des Iods mit Oxygen bieten kein weiteres Interesse dar.

d. Oxygen und Fluor:

Verbindungen zwischen Oxygen und Fluor sind noch nicht bekannt.

Ozon.

Lässt man durch reines Oxygengas längere Zeit elektrische Funken schlagen, so nimmt das Gas einen eigenthümlichen Geruch an und besitzt Eigenschaften, welche dem gewöhnlichen Oxygen abgehen.

Lässt man solches Oxygen auf Kaliumiodürlösung einwirken, so wird das Iod deplacirt. Die Menge des ausgeschiedenen Iods ist aber unter allen Umständen sehr gering, woraus hervorgeht, dass nur ein sehr kleiner Theil des Oxygens die Veränderung erlitten, welche den Geruch des Gases bedingt. Man nennt den Theil des Oxygens, welcher, wie man annimmt, in eine andere Modification überging, Ozon (von ὄζειν, riechen).

Am einfachsten erhält man das Ozon, wenn man in einem grossen gläsernen Luft enthaltenden Gefäss Phosphorstückchen mit so viel Wasser übergiesst, dass dieselben nur zur Hälfte davon bedeckt werden, und das Gefäss mit einem gläsernen Stöpsel oder mit einer Glasplatte bedeckt. Der Phosphor oxydirt sich nach und nach, das Oxydationsprodukt vereinigt sich mit dem Wasser und löst sich darin auf, während ein Theil des Oxygens der Luft die Modification in Ozon erleidet.

Ausserdem bildet sich Ozon noch bei vielen andern chemischen Processen. Auch das bei der Elektrolyse des Wassers auftretende Oxygen ist verhältnissmässig reich an Ozon.

Das Ozon im reinen Zustand ist noch nicht bekannt. Man kennt nur ozonhaltiges Oxygengas oder ozonhaltige Luft. Beide, sowohl das Oxygen oder die Luft, enthalten bei der grössten Sättigung nicht $\frac{1}{1000}$ ihres Volumens an Ozon.

Geringe Mengen von Ozon sind fast stets in der Luft enthalten. Eine Quelle derselben ist der Blitz.

Ozonhaltige Luft erregt beim Einathmen Husten und wirkt giftig. Thiere sterben darin ziemlich rasch.

Das Ozon ist eines der kräftigsten Oxydationsmittel; sogar Silber wird dadurch direct oxydirt; Bleioxür und Manganoxür werden in höhere Oxydationsstufen übergeführt, Bleisulfür in Bleisulfat verwandelt etc. — Pflanzenfarben werden dadurch, wie durch Chlor, zerstört. (Das Ozon wirkt daher sehr stark bleichend).

Am einfachsten und mit grosser Empfindlichkeit wird das Ozon durch sein Verhalten zu Kaliumiodür erkannt. Bringt man nämlich etwas kaliumiodürhaltigen Stärkekleister in ozonisirte Luft, so wird der Kleister durch das frei werdende Iod intensiv blau gefärbt. — Papierstreifen, welche mit Iodkaliumkleister bestrichen sind, führen den Namen Ozonometer.

Sehr charakteristisch für das Ozon ist, dass es Guajatinctur blau färbt.

Schwefel.

Mgt: 32 = S; Atgt: 16 = [S].

Syn. **Sulphur.**

So wenig auch auf den ersten Blick der starre Schwefel Analogien mit dem Oxygen verräth, so ausgesprochen finden sich dieselben, wenn das chemische Verhalten beider Elemente verglichen wird, wobei sich dann zeigt, dass der Schwefel zum Oxygen dieselbe Stellung einnimmt, wie das Chlor zum Fluor.

Vorkommen. Der Schwefel kommt in der Natur sehr verbreitet vor, sowohl in isolirtem Zustand (gediegener Schwefel) als in Verbindung mit andern Elementen. — Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Schwefelverbindungen sind das Eisenmonosulfid, FeS, welches als Mineral den Namen Schwefelkies führt, und das Calciumsulfat, $Ca_2SO_4 + 2H_2O$, der Gyps. Der Hauptfundort des gediegenen Schwefels ist Sicilien. Dort kommt er in beträchtlichen Lagern vor und bildet einen wichtigen Handelsartikel. Ausserdem findet sich der Schwefel, aber stets in Verbindung, noch in vielen pflanzlichen und in allen thierischen Organen und in Folge dessen auch in vielen aus den Pflanzen und Thieren abstammenden Verbindungen.

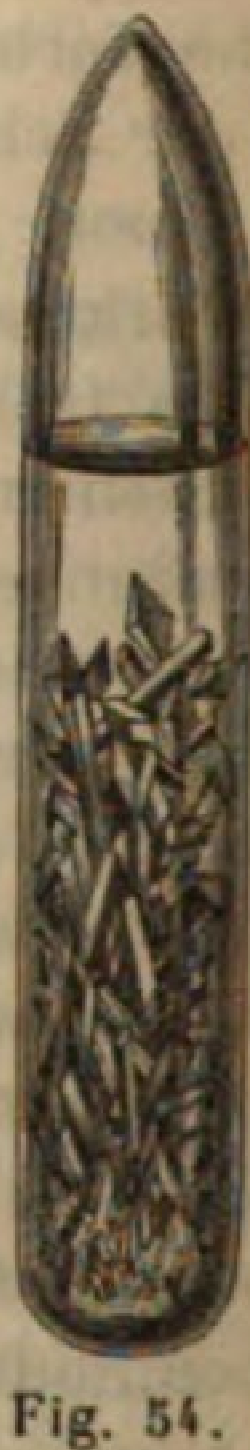
Der im Handel vorkommende reine Schwefel wird entweder durch Destillation des natürlichen gewonnen, wobei die erdigen Bestandtheile zurückbleiben, oder durch Erhitzen des Schwefelkieses in besondern Destillationsapparaten. Der Schwefelkies giebt in der Hitze nämlich die Hälfte seines Schwefels ab, welcher als Gas entweicht und in den Vorlagen condensirt wird.

Anwendung. Der Schwefel erleidet die vielfachste Anwendung, theils als solcher, theils zur Darstellung des für die gesammte Industrie so ausserordentlich wichtigen Hydriumsulfats (Schwefelsäure).

Der natürliche Schwefel findet sich zuweilen in ausgezeichnet schönen Krystallen, in geraden rhombischen Oktaëdern, — In dieser Form kann der Schwefel auch künstlich erhalten werden, wenn er bei gewöhnlicher Temperatur aus einer seiner Lösungen krystallisirt. Lässt man dagegen geschmolzenen Schwefel langsam erstarren, so krystallisirt er in schiefen rhombischen Säulen. Zu diesem Ende schmilzt man eine nicht zu geringe Quantität Schwefel in einem Tiegel, nimmt diesen vom Feuer und lässt erkalten. Ist die obere Schicht des Tiegels erstarrt, so wird sie durchstossen und der noch flüssige Inhalt so vollständig als möglich ausgegossen. Man findet nun die Höhlung des Tiegels mit schönen nadelförmigen Krystallen, schiefen rhombischen Säulen, ausgekleidet. Fig. 53 zeigt einen solchen Tiegel mit krystallisirtem Schwefel im Durchschnitt gezeichnet. Die nadelförmigen Krystalle sind anfangs biegsam, von bräunlicher Farbe und durchscheinend, werden aber bald spröde und blassgelb.


Fig. 53.

Unter gewissen Bedingungen kann jedoch der Schwefel auch aus seinen Lösungen in schiefen rhombischen Säulen erhalten werden. Um diess zu zeigen, bringt man in eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre eine gewisse Quantität Schwefel und ein Lösungsmittel desselben, am besten Schwefelkohlenstoff. Von diesem letztern aber nicht so viel, dass sich aller Schwefel, auch wenn erwärmt wird, darin auflöst. Ist diess geschehen, so wird das offene Ende der Röhre, welches durch theilweises Ausziehen schon verengert war, nun vollends ausgezogen und zugeschmolzen. Wird nun das Röhrchen in einem Oelbade bis auf ungefähr 180° (jedenfalls über 100°) erhitzt, so bildet sich eine für diese Temperatur gesättigte Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff. Lässt man nun das Oelbad erkalten, so krystallisirt beim Abkühlen Schwefel aus; und zwar zuerst in höherer Temperatur in schiefen Säulen und erst später, wenn die Temperatur bis auf ein Gewisses gesunken ist, beginnen die rhombischen Oktaëder aufzutreten. Figur 54 zeigt eine solche Röhre mit den verschiedenen Schwefelkrystallen. (Beim Erhitzen im Oelbad ist einige Vorsicht nothwendig, weil durch den hohen Druck des Schwefelkohlenstoffdampfes die Röhre allenfalls zersprengt werden kann).


Fig. 54.

Der Schwefel des Handels kommt gewöhnlich in Stangenform vor und führt deshalb den Namen Stangenschwefel. (Man lässt nämlich den bei der Destillation als Flüssigkeit erhaltenen Schwefel in cylindrischen Hohlformen erstarren).

Die sogenannten Schwefelblumen des Handels sind Schwefel in feinzertheiltem Zustand. Die Schwefelblumen werden dadurch erhalten, dass man den Schwefel bis zum Verdampfen erhitzt und das Schwefelgas in einen abgeschlossenen grössern Raum, Schwefelkammer, eintreten lässt. In diesem Raum condensirt sich das Schwefelgas zu einem mehligen Pulver, welches sich als solches absetzt und so die Schwefelblumen darstellt. — Im Kleinen lässt sich die Bildung der Schwefelblumen mittelst folgenden Apparats (Figur 55) zeigen. Der grosse Kolben ver-

tritt die Stelle der Schwefelkammer. Eine möglichst kleine Retorte, bis zur Hälfte mit Schwefel gefüllt, ist, wie es die Figur zeigt, mittelst eines durchbohrten Korks in dem Tubulus des Kolbens befestigt. Der Hals des Kolbens ist lose bedeckt. Der Schwefel wird nun bis zur Verflüchtigung erhitzt, wozu eine Lampe mit doppeltem Luftzug nöthig ist. Das tiefbraune Schwefelgas gelangt durch den Hals des Retörtchens* in das Innere des Kolbens, wo es sich zu gelben Wolken condensirt.

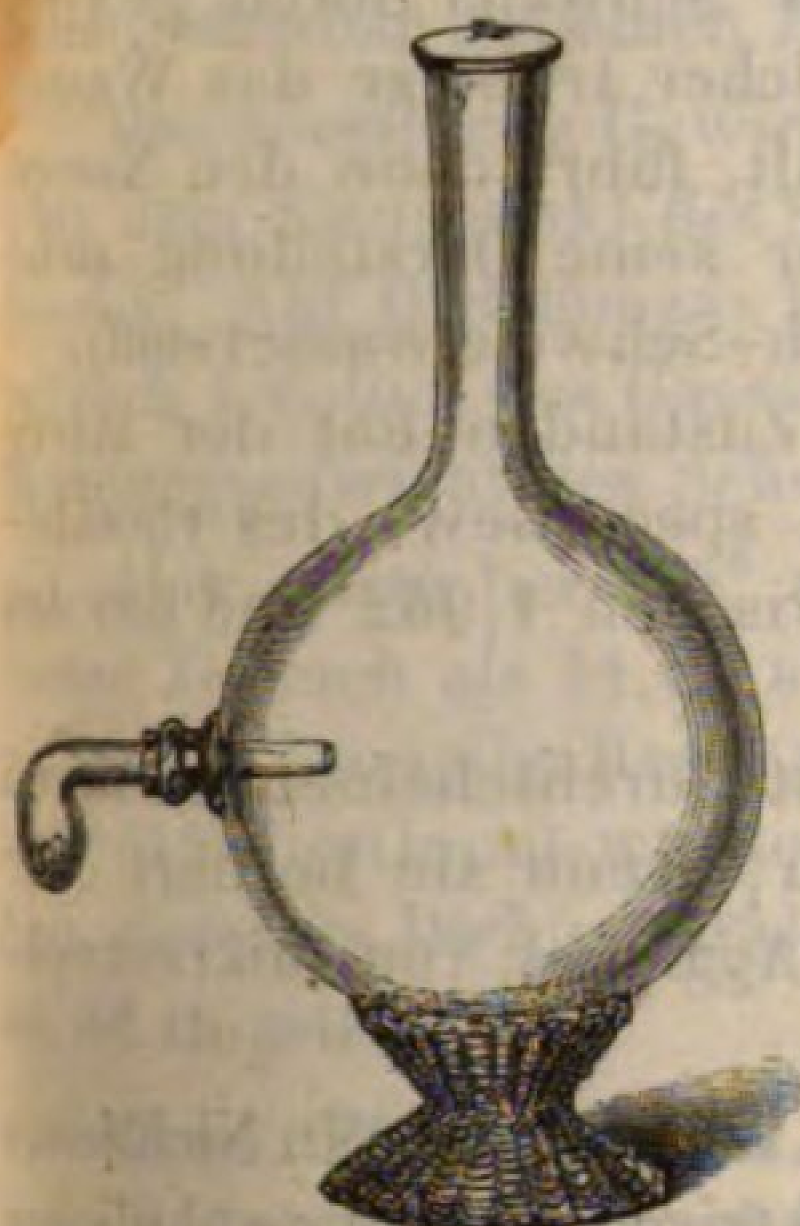


Fig. 55.

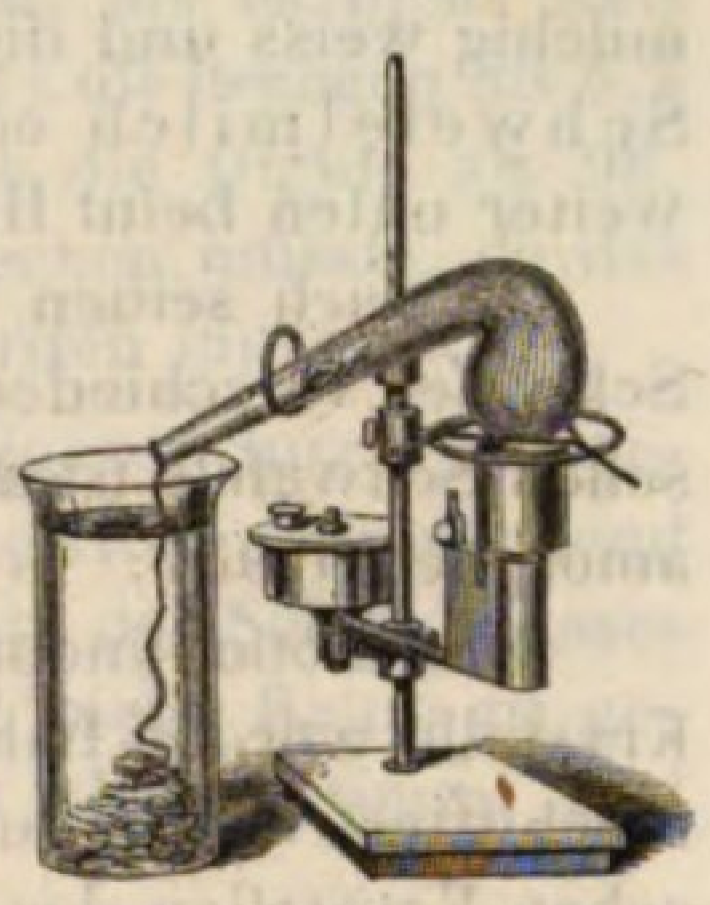


Fig. 56.

Sehr rein und von sehr schön gelber Farbe erhält man amorphen Schwefel auf folgende Weise. Die Retorte (Figur 56) ist zur Hälfte mit Schwefel gefüllt. Dieser wird mittels einer Lampe mit doppeltem Luftzug oder Kohlenfeuer bis zum Verdampfen erhitzt. Das braune Schwefelgas condensirt sich im Halse der Retorte zu flüssigem Schwefel und diesen lässt man nun in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss einfliessen. Auf diese Weise wird der Schwefel in zähem, elastischen, durchscheinenden Zustand erhalten, in welchem er stundenlang verharrt, und erst nach und nach in den gewöhnlichen spröden krystallinischen Zustand übergeht.

Physik. Eigenschaften. Der Schwefel kann, wie wir gesehen haben, die drei Aggregatsformen annehmen. Als starrer Schwefel kommt er in verschiedenen Modificationen vor. Wir haben schon gezeigt, dass der Schwefel sowohl im rhombischen als monoklinometrischen System krystallisirt; er ist daher dimorph. Physik. Eigenschaften.

Wird geschmolzener Schwefel rasch abgekühlt, so geht er nicht sogleich in den starren Zustand über, sondern er nimmt zuerst eine zähe, elastische Consistenz an, in welcher er kürzere oder längere Zeit verharrt. Besonders lange zähbleibender Schwefel wird erhalten, wenn man ihn schmilzt, bis zum Dickflüssigwerden weiter erhitzt (siehe unten) und ihn nun in möglichst kaltes Wasser giesst. Er zeigt so eine braune durchscheinende Farbe und bleibt gegen 20 Stunden zähe. Weniger lange zähe bleibend aber schön gelb wird er durch die oben beschriebene Destillation erhalten. Ausserdem zeigt der Schwefel noch verschiedene Eigenschaften, jenachdem er aus Verbindungen abgeschieden wird, in welchen er eine elektronegative oder elektropositive Function hat. Demnach unterscheidet man positiven oder negativen Schwefel. Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht zum Abschluss gediehen, bieten aber das höchste Interesse dar. — Wenn ein und derselbe Stoff in demselben

* Der Hals des Retörtchens sei möglichst kurz und etwas nach aufwärts gerichtet, damit nur Gas in das Innere des Kolbens gelangen könne.

Aggregatszustand verschiedene physikalische Eigenschaften zeigt, so nennt man diess im Allgemeinen Allotropie. Die Dimorphie ist demnach nur ein specieller Fall derselben.

Aus manchen Verbindungen scheidet sich der Schwefel durch gewisse Einflüsse als weisses amorphes Pulver ab. Als solcher trübt er das Wasser milchig weiss und die Flüssigkeit, welche ihn enthält, führt dann den Namen Schwefelmilch oder Lac sulphuris. (Ueber seine Darstellung siehe weiter unten beim Hydriumsulfosulfat oder Fünffach-Schwefelwasserstoff).

Je nach seinen verschiedenen allotropischen Zuständen hat der starre Schwefel verschiedenes specifisches Gewicht. Das spec. Gew. des rhombischen Schwefels ist 2,045; das des monoklinometrischen 1,962 und das des amorphen 1,957.

Die monoklinometrischen, anfangs klaren, fast durchscheinenden zähen Krystalle werden bald spröd und trübe, namentlich, wenn sie berührt oder erschüttert werden und bestehen dann aus einem Aggregat von mikroskopischen Krystallen des rhombischen Systems.

Der Schwefel ist ein sehr schlechter Leiter der Wärme und ein Nichtleiter der Elektricität; durch Reiben wird er stark elektrisch. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er spröde und wegen seines krystallinischen Gefüges leicht zerbrechlich. Bei schwachem Erwärmen, z. B. mit der Hand, lässt der Schwefel wegen dieser Eigenschaften und der dadurch bedingten ungleichen Ausdehnung ein knisterndes Geräusch wahrnehmen, was zuweilen sogar von einem Zerspringen der Stücke begleitet ist.

Höchst merkwürdig ist das Verhalten des Schwefels gegen die Wärme. Wird Schwefel bis auf 111° erhitzt, so beginnt er zu schmelzen und bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Lässt man stärker erhitzten Schwefel sich wieder abkühlen, so beginnt er bei 111,5° dickflüssiger zu werden und dieses Dickflüssigwerden ist zugleich von einem Steigen der Temperatur bis zu 113° begleitet. Erst wenn der Schwefel fast ganz steif geworden ist, beginnt die Temperatur wieder abzunehmen. — Die hellgelbe leicht bewegliche Flüssigkeit, welche der Schwefel bei 111° bildet, beginnt, bis zu 155° erhitzt, wieder dickflüssig zu werden und nimmt zugleich eine dunklere Farbe an. Noch weiter, bis zu 170°, erhitzt wird der Schwefel dickflüssig und dunkelbraunroth, bei 200° ist er steif und zähe, bei noch weiterm Erhitzen nimmt die Steifheit wieder ab und gegen 400° ist er von Neuem ganz dünnflüssig. — Ueber 400° erhitzt (bis gegen 420°) verwandelt sich der Schwefel in Gas, welches ungefähr das 500fache Volumen des starren Schwefels einnimmt.

Durch das Erwärmen erleidet der Schwefel eine merkwürdige Umänderung. Der gewöhnliche Schwefel ist nämlich in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Wird aber der bis nahe zum Sieden erhitzte Schwefel möglichst rasch abgekühlt, so bleiben, wenn man ihn nun in Schwefelkohlenstoff zu lösen versucht, an 70 Proc. ungelöst zurück, und dieser Theil ist also in in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel übergegangen. Zugleich hat sich herausgestellt, dass diese Umänderung bei 155° beginnt und bei 170° schon stark vorgeschritten ist, also dass mit dieser Aenderung zugleich die Farbenänderung, so wie das Dickflüssigwerden in Zusammenhang steht. Diese Thatsachen ge-

winnen aber noch dadurch an Interesse, dass auch derjenige Schwefel, welcher aus Verbindungen abgeschieden wird, in welchen er eine elektropositive Function hat, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist; welches Verhalten offenbar auf einen Zusammenhang dieser Erscheinungen hindeutet.

Das specifische Gewicht des Schwefelgases fand man, als es nicht weit über dem Siedepunkt des Schwefels bestimmt wurde, auf Luft bezogen als 6,5 bis 6,9. Auf Hydriumgas bezogen berechnet sich hieraus die Dichte als 96, wonach 1 Volum des Gases 3 Mischungsgewichten entsprechen müsste, da das Mischungsgewicht des Schwefels als 32 angenommen werden muss.

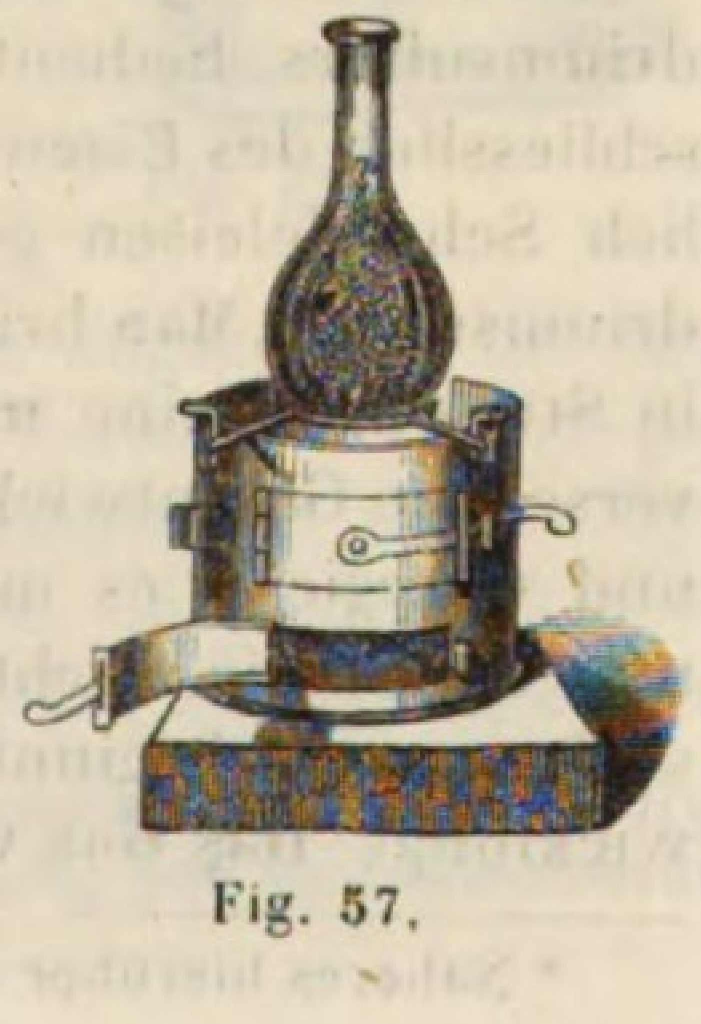
Aber schon bei 860° wurde die Dichte des Schwefelgases durch den directen Versuch als 31,8, also nahezu seinem Mischungsgewicht entsprechend gefunden. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als die Dichte des Schwefelgases bei 1040° bestimmt wurde; es ist somit keinem Zweifel mehr Raum zu geben, dass die Dichte wirklich mit dem Mischungsgewicht übereinstimmt und als 32 zu setzen ist.

Chem. Eigenschaften. Der Schwefel ist von schwachem Geschmack und beim Reiben von schwachem Geruch. — Wird der Schwefel an der Luft bis über 260° erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt zu gasförmigem Schwefeldioxyd. Auf einen warmen Ziegel gestrichen, leuchtet er im Dunkeln. Chem. Eigenschaften.

A. Verhalten gegen die elektropositiven Elemente und insbesondere gegen Hydrium.

In seinem Verhalten gegen die Metalle ist der Schwefel dem Oxygen in hohem Grade ähnlich. Die Verbindungen, welche auf 1 Mgt. des diodigen Schwefels 2 Mgte. eines Metalls enthalten, also die Analoga der Oxüre, werden diesen entsprechend Sulfüre genannt und erhalten die generelle Formel: Me_2S. Sulfüre.

Mit dem Hydrium verbindet sich der Schwefel nicht so leicht, wie das Oxygen. Das Hydriumsulfür wird nämlich durch Wärme weit leichter zersetzt als das Hydriumoxür, und es liegt schon in der die directe Vereinigung beider Elemente begleitenden Reactionswärme ein Hinderniss für das Entstehen dieses Körpers. Bringt man dagegen Eisen oder Kupfer mit Schwefelgas in Berührung, so erfolgt die Vereinigung unter lebhaftem Erglühen. Die dem Verbrennen des Eisens in Oxygengas ganz analoge Vereinigung des Kupfers in Schwefelgas zeigt man einfach durch folgendes Experiment. Der Boden des Kölbchens Figur 57 ist mit Schwefel bedeckt. Man erhitzt durch glühende Kohlen so weit, dass das Kölbchen bis fast an die Mündung mit Schwefelgas erfüllt ist. Bringt man nun einen Streifen dünnes Kupferblech (zuvor etwas erwärmt, damit sich kein Schwefel an ihm condensirt) in das Gas, so tritt die Reaction sogleich unter lebhaftem Erglühen ein. — Auch das Quecksilber vereinigt sich mit dem Schwefel unter Feuererscheinung. Das Product der Vereinigung ist die als Zinnober bekannte rothe


Fig. 57.

Farbe. Die Formel des Schwefelquecksilbers muss, wie sich später herausstellen wird, als Hg_2S angenommen werden, und der chemische Name desselben ist daher Quecksilbersulfür. Leitet man über erhitztes Quecksilbersulfür einen Strom Hydriumgas, so wird es zersetzt; es entsteht, indem das Hydrium die Function des Quecksilbers übernimmt, Hydriumsulfür und das Quecksilber wird abgeschieden.

Mischungsgewicht des Schwefels.

Dieser Process ist noch dadurch von besonderm Interesse, weil auf ihm eine Methode zur Bestimmung des Mischungsgewichts des Schwefels beruht. — Es wurde auf die Weise gefunden, dass in 100 Gwthn. Quecksilbersulfür 86,11 Gwthe. Quecksilber enthalten sind, und diese Quantität Quecksilber muss daher mit 13,789 Gwthn. Schwefel verbunden gewesen sein. Das Mischungsgewicht des Quecksilbers wurde nach andern Versuchen als 100 festgesetzt. Da nun in dem Quecksilbersulfür auf 2 Mgte. Quecksilber 1 Mgt. Schwefel angenommen wird, so ist also die Frage einfach die, wie viel Schwefel ist mit diesen 200 Gwthn. Quecksilber verbunden, wenn, wie es der Versuch zeigt, mit 86,11 Gwthn. Quecksilber 13,789 Gwthe. Schwefel verbunden sind. Wenn aber mit 86,11 Gwthn. Quecksilber 13,789 Gwthe. Schwefel verbunden sind, so sind mit 1 Gwth. Quecksilber $\frac{13,789}{86,11}$ Gwthe. Schwefel und mit 200 Gwthn. Quecksilber $\frac{13,789}{86,11} \cdot 200 = 31,99$ Gwthe. Schwefel verbunden. Es muss also in Berücksichtigung der bei der Analyse unvermeidlichen Beobachtungsfehler ohne Weiteres 32 als das Mischungsgewicht des Schwefels genommen werden.

Eben so leicht wie mit Kupfer und Quecksilber vereinigt sich der Schwefel fast mit allen übrigen Metallen. Leitet man dagegen durch geschmolzenen Schwefel Hydriumgas, so findet nur theilweise und sehr langsam Hydriumsulfürbildung statt, wahrscheinlich, weil es, wie oben schon bemerkt, nahe der Vereinigungstemperatur auch schon wieder zersetzt wird. Sehr leicht und in jeder Menge lässt sich aber das Hydriumsulfür durch Wechselzersetzung von Hydriumsalzen mit gewissen andern Sulfüren erzeugen. Der dabei stattfindende Process ist der Erzeugung des Hydriumchlorürs mittels Natriumchlorür und Hydriumsulfat ganz analog: $2\,NaCl$ u. H_2SO_4 giebt Na_2SO_4 u. $2\,HCl$. Nehmen wir nun statt Natriumchlorür Natriumsulfür, so haben wir Na_2S u. H_2SO_4 giebt Na_2SO_4 u. H_2S. Das Hydriumsulfür entweicht als Gas, das Natriumsulfat bleibt zurück.

Hydriumsulfür, H_2S; Schwefelwasserstoff [HS]. Syn. Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid. Hydrothiongas.

Darstellung. Zur Darstellung des Hydriumsulfürs bedient man sich fast ausschliesslich des Eisensulfürs Fe_2S (gewöhnlich Schwefeleisen genannt) und des Hydriumsulfats. Man bringt das Schwefeleisen* in Stücken in eine mit einer Trichterröhre versehene Gasentwicklungsflasche (Fig. 58) und übergiesst es mit Wasser. Fügt man nun durch die Trichterröhre das Hydriumsulfat zu, so beginnt sogleich die Gasentwicklung. Das Gas wird über möglichst warmem Wasser aufgefangen, weil

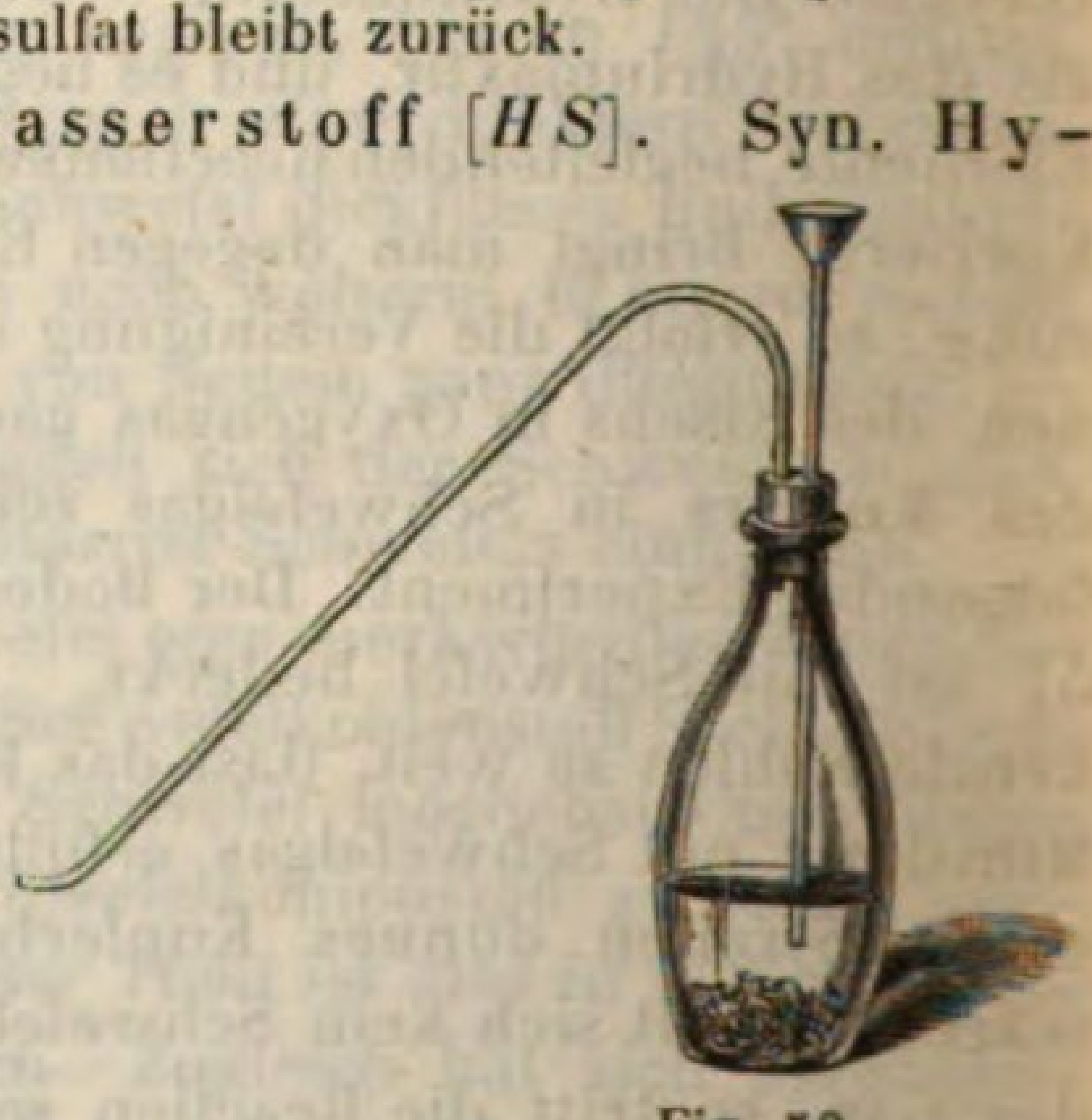


Fig. 58.

* Näheres hierüber siehe unter Eisen.

es von kaltem in nicht unbedeutender Menge absorbirt wird. Die Reaction selbst veranschaulicht das Schema: Fe_2S u. H_2SO_4 giebt Fe_2SO_4 u. H_2S. Man sieht hieraus, das Eisen und Hydrium einfach ausgetauscht wurden. Das Hydriumsulfür ist aber bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, entweicht daher als Gas; das Eisensulfat löst sich dagegen in dem Wasser auf. Hat sich im Wasser eine gewisse Menge Eisensulfat aufgelöst, so beginnt dasselbe auszukrystallisiren. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so muss aus denselben Gründen, welche bei der Hydriumgasentwicklung ausführlich besprochen wurden, die concentrirte Lösung des Eisensulfats entfernt werden.*

Vorkommen. Das Hydriumsulfür kommt in der Natur vor, besonders in manchen Mineralwässern, die dann Schwefelwässer heissen (Schwefelquellen). Auch findet sich das Hydriumsulfür überall, wo organische schwefelhaltige Stoffe in Fäulniss übergehen, in Cloaken etc. Der Geruch der faulen Eier rührt ebenfalls von Hydriumsulfür her. Das natürliche Hydriumsulfür entsteht in der Regel dadurch, dass organische Stoffe mit gewissen mineralischen schwefelhaltigen Verbindungen bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Wechselwirkung treten.

Anwendung. Als Arzneimittel ist das Hydriumsulfür nicht ohne Bedeutung. — In der Technik findet es nur höchst beschränkte Anwendung, dagegen ist es aber für das Laboratorium von der grössten Wichtigkeit und besonders in der Analyse das am häufigsten angewandte Reagens.

Physik. Eigenschaften. Das Hydriumsulfür ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Geht bei — 70° noch nicht in den flüssigen Zustand über, wird aber bei dieser Temperatur schon durch einen Atmosphärendruck condensirt. Bei — 3° erfordert es zur Condensation einen Druck von 6 Atmosphären, bei 11° von 15 Atmosphären. Bis zu — 85° abgekühlt, geht es in den starren Zustand über und bildet eine krystallinische Masse. Physik. Eigenschaften. Schmelzpunkt — 85°.

Die Dichte des Hydriumsulfürgases ist 17. Durch den directen Versuch Versuch wurde sie als 17,2 (auf Luft = 1 bez. als 1,191) gefunden. Die Zusammensetzung und Formel des Gases ergiebt sich aus folgendem Versuch. Man bringt in eine gebogene Röhre, wie sie die Figur 59 zeigt, über Quecksilber, trocknes Hydriumsulfürgas und dazu ein Stückchen metallisches Zinn. Wird dieses letztere erwärmt, so verbindet es sich mit dem Schwefel unter Abscheidung des Hydriums und zwar ohne Aenderung des Volums. Durch diesen Versuch zeigt sich, dass in 1 Vol. Hydriumsulfür genau 1 Vol. Hydriumgas enthalten ist. Nun wurde aber, wie oben angegeben, das Gewicht von 1 Vol. Hydriumsulfürgas durch den directen Versuch als 17,2 gefunden. Ziehen wir davon das Gewicht des in ihm enthaltenen Volums Hydriumgas = 1 ab, so erhalten wir das Gewicht des in ihm enthaltenen Schwefels als 16,2, welches dem Gewichte eines halben Volum Schwefelgases = Analyse.

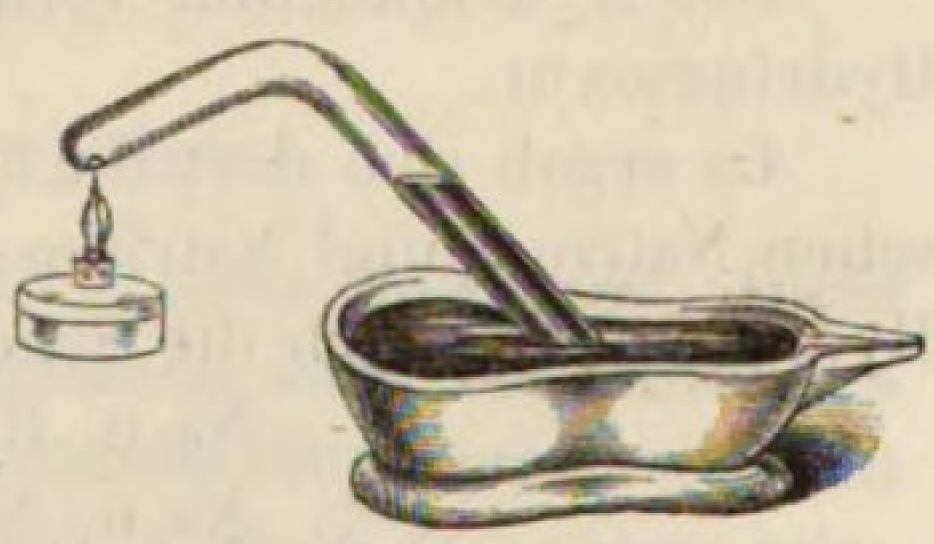


Fig. 59.

* So bereitetes Hydriumsulfür enthält in der Regel Hydriumgas beigemengt. Von Hydriumgas freies Hydriumsulfür erhält man aus Antimonsulfid, Sb_2S_3, und Hydriumchlorür. Näheres über die Reaction siehe dort.

16 so nahe kommt, dass dieses letztere in Anbetracht der unvermeidlichen Beobachtungsfehler ohne Weiteres dafür gesetzt werden muss. Wir sehen aus diesem Versuch also, dass im Hydriumsulfürgas 1 Vol. Hydriumgas und ½ Vol. Schwefelgas auf 1 Vol. condensirt sind, oder, was dasselbe sagt, dass im Hydriumsulfürgas 1 Vol. Schwefelgas und 2 Vol. Hydriumgas auf 2 Volumen condensirt sind, genau dasselbe Verhältniss, welchem wir beim Hydriumoxür begegneten und wie es überhaupt das Condensationsgesetz verlangt. Die Formel des Hydriumsulfürs ist somit: $H_2S = 34$ und entspricht 2 Volumen Gas.

Gasdichte und Condensationsverhältnisse.

Die atomistische Formel: [*HS*] erhält dieser Körper nach seiner Analogie mit dem Wasser [*HO*]. Man nennt ihn zuweilen auch Schwefelwasserstoffsäure oder Hydrothionsäure; wir werden aber zeigen, dass dieser Name ganz unpassend ist, indem dieser Körper durchaus nichts mit den Säuren gemein hat.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Das Hydriumsulfür hat einen eigenthümlichen höchst unangenehmen Geruch. Kleinere Mengen — mit viel Luft gemengt — können ohne Nachtheil eingeathmet werden; in etwas grösseren Mengen ist es jedoch sehr nachtheilig, ja sogar giftig. Vögel sterben in einer Atmosphäre, die nur $\frac{1}{1500}$, Hunde, wenn dieselbe $\frac{1}{800}$ ihres Volums an Hydriumsulfürgas enthält. (Durch Chlorkalk kann das Hydriumsulfür aus Räumen, in welchen es sich zuweilen ansammelt, z. B. in Cloaken, entfernt werden. Zuweilen kommen durch Hydriumsulfürgas Vergiftungsfälle vor. Etwas eingeathmetes Chlor ist in solchen Fällen das beste Gegengift).

Durch eine glühende Röhre geleitet zerfällt das Hydriumsulfür in Schwefel und Hydrium.

Das Hydriumsulfür lässt sich an der Luft entzünden und verbrennt mit blauer Flamme zu Hydriumoxür und Schwefeldioxyd: H_2S u. 3 O giebt H_2O u. SO_2. Befindet sich das Hydriumsulfür in einem Cylinder, so überzieht sich derselbe im Innern während des Verbrennens mit Schwefel. Es kann unter solchen Umständen das Oxygen der Luft nicht schnell genug zutreten, so dass zwar durch die Hitze das Hydriumsulfür zersetzt wird, aber ein Theil des Schwefels der Oxydation entgeht.

Das Hydriumsulfür verhält sich gegen gewisse Metalle genau so wie das Hydriumoxür.

Es ergab sich dort die Reaction zwischen Natrium und Hydriumoxür, zwischen Natrium und Natrium-Hydriumoxür, sowie zwischen Natriumoxür und Hydriumoxür durch die Schemata:

$$\text{Na u. } H_2O \text{ giebt NaH, O u. H; und}$$
$$\text{Na u. NaH, O giebt } Na_2O \text{ u. H;}$$
$$Na_2O \text{ u. } H_2O \text{ giebt 2 NaH, O.}$$

Genau dieselben Reactionen finden in Betreff des Hydriumsulfürs statt: Tritt ein Ueberschuss von Hydriumsulfür mit Natrium in Wechselwirkung, so wird aus dem Hydriumsulfür nur 1 Mgt. Hydrium deplacirt und es bildet sich Natrium-Hydriumsulfür:

$$H_2S \text{ u. Na giebt NaH, S u. H.}$$

Wirkt auf das Natrium-Hydriumsulfür ein zweites Mgt. Natrium ein, so entsteht Natriumsulfür und Hydrium entweicht:

$$\text{Na u. NaHS giebt } Na_2S \text{ u. H.}$$

Tritt 1 Mgt. Natriumsulfür mit 1 Mgt. Hydriumsulfür in Wechselwirkung, so entstehen 2 Mgte. Natrium-Hydriumsulfür:

$$Na_2S \text{ u. } H_2S \text{ giebt } 2 \text{ Na H S.}$$

Wie oben schon hervorgehoben, verstehen wir unter Sulfüren Verbindungen, welche auf 1 Mgt. des diodigen Elements Schwefel 2 Mgte. Metall enthalten, und gebrauchen ähnlich, wie wir diess in Betreff der Oxygenverbindungen einführten, für alle diese Schwefel-Metallverbindungen, welche auf 2 Mgte. Metall mehr als 1 Mgt. Schwefel enthalten, ausschliesslich den Namen Sulfid. Nach der gewöhnlichen Benennungsweise werden die Sulfüre in unserem Sinne ebenfalls Sulfide genannt, wodurch häufig Verwirrung veranlasst wird. Die generelle atomistische Formel der Sulfüre ist: [*Me S*]. Wie die Polarformel des Natrium-Hydriumoxürs: Na H, O in die atomistische Formel: [*Na O, H O*] übergeht, so geht die Polarformel des Natrium-Hydriumsulfürs: Na H, S in die atomistische Formel: [*Na S, H S*] über. Man hat diese Verbindungen, weil ihre Formeln den generellen Formeln: Me H O oder [*M O, H O*] analog sind, ebenfalls Hydrate genannt, setzt aber um anzuzeigen, dass in ihnen das Oxygen, durch Schwefel vertreten ist, die Silbe »Sulf« vor. So entstehen die Namen Natriumsulfhydrat, Calciumsulfhydrat etc. Obgleich diese Benennung nicht gut gewählt ist, so werden wir dieselbe ihrer Kürze wegen und weil sie ganz allgemein im Gebrauch ist, dennoch beibehalten.

Sulfid. **Sulfhydrate.**

Ausser von den elektropositiven Metallen wird das Hydriumsulfür noch von fast allen übrigen zersetzt, und was ganz besonders hervorzuheben ist, sogar von den elektronegativsten, wie Gold und Silber. Auch Quecksilber zersetzt das Hydriumsulfür schon bei gewöhnlicher Temperatur; obgleich, wie wir oben gesehen haben, in der Hitze das Quecksilber durch Hydrium aus seinem Sulfür deplacirt wird. Die in der Kälte stattfindende Bildung der Schwefelmetalle kann natürlich nur eine oberflächliche sein, da das entstandene Schwefelmetall sogleich als schützende Decke wirkt. (Auf diesem Verhalten des Hydriumsulfürs gegen Metalle beruht das Anlaufen goldener und besonders silberner Geräthe, wenn sie sich in einer hydriumsulfürhaltigen Atmosphäre befinden, wie z. B. in der Nähe von Cloaken).

Verhalten des Hydriumsulfürs zu den Oxüren.

Gegen das Wasser verhält sich das Hydriumsulfür ganz indifferent. Diess ist voraus zu sehen; denn welche Reaction sollte zwischen zwei Verbindungen der Formeln: H_2O u. H_2S eintreten? Sie könnte höchstens derjenigen zwischen Natriumoxür und Hydriumoxür: Na_2O u. H_2O giebt 2 Na H, O analog sein, so dass wir hier folgenden Process hätten: H_2S u. H_2O giebt $2\,H_2(S_{1/2}O_{1/2})$; allein dieser Reaction steht die grosse Flüchtigkeit des Hydriumsulfürs entgegen. Wird daher Hydriumsulfürgas durch Wasser geleitet, so findet keine chemische Reaction statt, wohl aber löst sich ein Theil des Gases im Wasser auf und zwar bei gewöhnlicher Temperatur sein $2\frac{1}{2}$ faches Volum. Die Lösung hat den eigenthümlichen Geruch des Gases.

Das in der Natur vorkommende Schwefelwasser enthält selten mehr als $1\frac{1}{2}$ Proc. seines Volums an Gas aufgelöst. Der Luft ausgesetzt wird das Schwefelwasserstoffwasser durch das Oxygen derselben zersetzt; es entsteht Hydrium-

oxür und Schwefel wird abgeschieden. Aus diesem Grunde muss die Lösung in wohl verschlossenen Gefässen, die wo möglich ganz damit gefüllt sind, aufbewahrt werden.

Die Lösung des Hydriumsulfürs in Wasser findet in den Laboratorien unter dem Namen Schwefelwasserstoffwasser, besonders bei qualitativ analytischen Untersuchungen, sehr häufig Anwendung.

Darstellung. Das sich entwickelnde Hydriumsulfürgas reisst immer Spuren von Flüssigkeit aus der Entwicklungsflasche mechanisch mit sich fort, wenn daher ganz reines Schwefelwasserstoffwasser verlangt wird, so muss das Gas, bevor man es von dem Wasser absorbiren lässt, erst noch gewaschen werden. Hierzu bedient man sich eines Apparates, wie ihn Figur 60 zeigt. Das Gas wird aus der Entwicklungsflasche in eine zweite Flasche, die Waschflasche, welche Wasser enthält, geleitet, und von dieser erst in die Flaschen, in welchen das Schwefelwassersoffwasser dargestellt werden soll. Da von dem Gas nur wenig absorbirt wird, so geht ein grosser Theil unabsorbirt durch das Wasser, es ist daher vortheilhaft, das Gas mittels eines geeigneten Röhrensystems, siehe Figur 61, zugleich durch mehrere mit Wasser gefüllte Flaschen zu leiten.

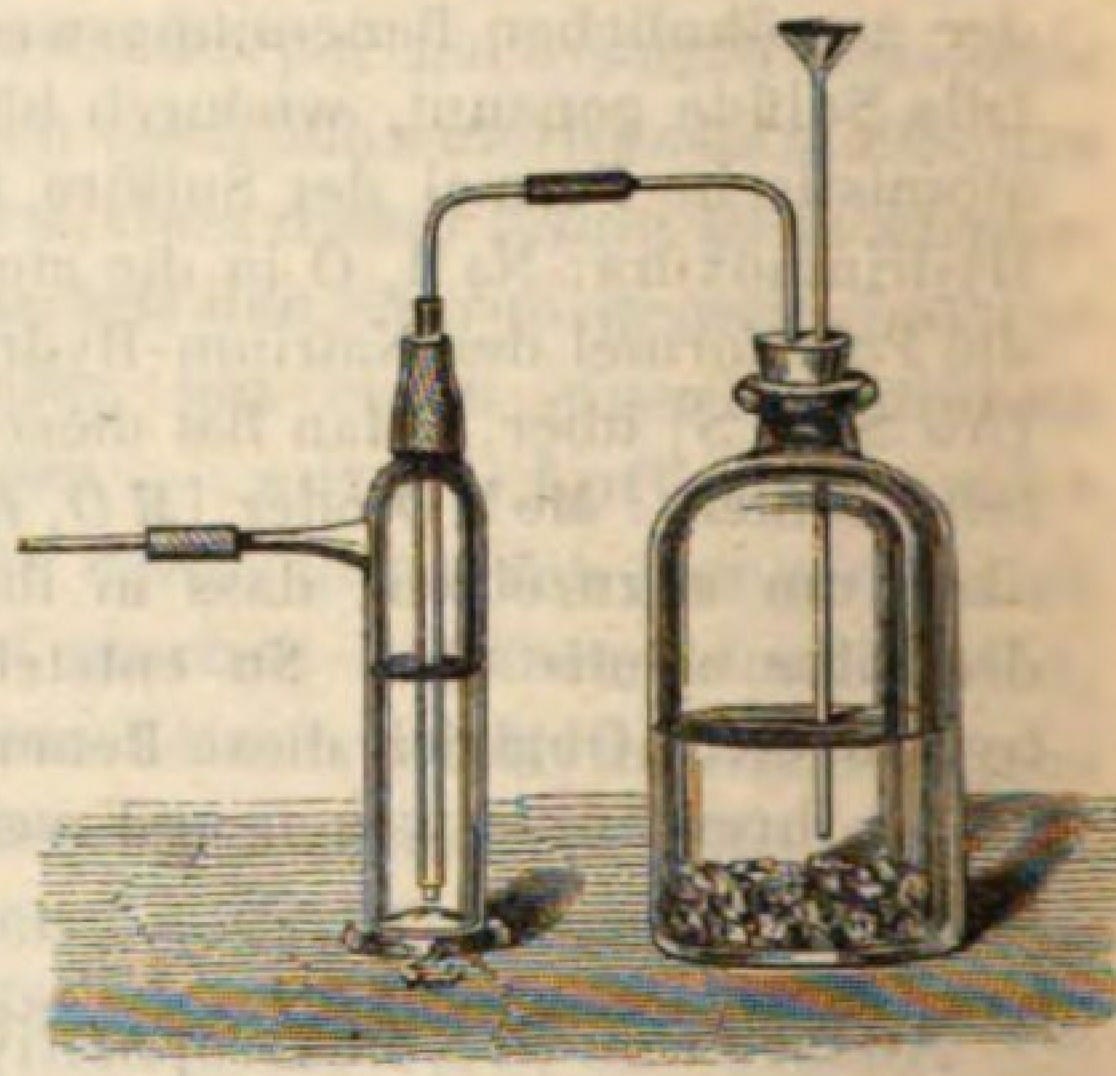


Fig. 60.

Tritt Hydriumsulfür und Natriumoxür in Wechselwirkung, so entsteht unter Erwärmung Natriumsulfhydrat und Hydriumoxür:

$$Na\,H, O \text{ u. } H_2S \text{ giebt } Na\,H\,S \text{ u. } H_2O.$$

Dieselbe Reaction findet statt, wenn Hydriumsulfürgas in eine wässrige Lösung von Natriumhydrat geleitet wird. Wir haben es in diesem Falle nicht mit einer blossen Absorption, sondern mit einer wirklichen Vereinigung, welche sich schon während des Einleitens an dem Freiwerden von Wärme zu erkennen giebt, zu thun. Die Flüssigkeit muss, nachdem sie vollständig mit Hydriumsulfür gesättigt ist, als eine Lösung von Natiumsulfhydrat in Wasser betrachtet werden.

Treten Natriumsulfür Na_2S und Hydriumoxür in Wechselwirkung, so findet ebenfalls starke Erwärmung statt und in der wässrigen Lösung muss entweder auf 1 Mgt. Natriumsulfhydrat 1 Mgt. Natriumhydrat angenommen werden, nach dem Schema: Na_2S u. H_2O geben $Na\,H\,S$ u. $Na\,H\,O$ oder ein Natrium-Hydriumsulfoxür, d. h. ein Oxür, in welchem die Hälfte des Oxygens durch Schwefel oder was dasselbe ist, ein Sulfür, in welchem die Hälfte des Schwefels durch Oxygen vertreten ist, nach dem Schema: Na_2S u. H_2O giebt $2\,Na\,H\,(S_{1/2}O_{1/2})$. Das Letztere ist das Wahrscheinlichere.

Einfacher wird dieselbe Verbindung erhalten, wenn man in die wässrige Lösung des Natriumhydrats nur so viel Hydriumsulfür leitet, dass auf 2 Mgte. Natriumhydrat nur 1 Mgt. Hydriumsulfür kommt, oder wenn man die Lösung von 1 Mgt. Natriumsulfhydrat mit der Lösung von 1 Mgt. Natriumhydrat vermischt:

$$2\,Na\,H\,O \text{ u. } H_2S \text{ giebt } H_2O \text{ u. } 2\,Na\,H\,(S_{1/2}O_{1/2})$$

$$Na\,H\,S \text{ u. } Na\,H\,O \text{ giebt } 2\,Na\,H\,(S_{1/2}O_{1/2}).$$

Alle diese Lösungen nehmen aus der Luft Oxygen auf, indem sie sich chemisch mit demselben vereinigen.* Ganz ähnlich ist ihr Verhalten zum Schwefel. Wir werden dasselbe weiter unten ausführlicher besprechen.

Aehnlich wie gegen Natriumoxür verhält sich das Hydriumsulfür gegen fast alle Oxüre. Lässt man z. B. auf erwärmtes Kupferoxür Hydriumsulfür einwirken, so entsteht Kupfersulfür und Hydriumoxür:

$$Cu_2O \text{ u. } H_2S \text{ giebt } Cu_2S \text{ u. } H_2O.$$

Sämmtliche Sulfüre können in vier wohl charakterisirte Gruppen eingetheilt werden. Die 1. Gruppe bilden die in Wasser löslichen Sulfüre. Sie enthalten die elektropositivsten Metalle (Kalium bis Calcium). Die Sulfüre der 2. Gruppe werden durch Wasser zersetzt: Me_2S u. H_2O giebt Me_2O u. H_2S. Sie enthalten ebenfalls stark elektropositive Metalle. (Magnium bis Aluminium oder Chrom). Die Sulfüre der 3. Gruppe sind in Wasser unlöslich und werden auch nicht durch Wasser, wohl aber durch Hydriumsalze zersetzt: Me_2S u. $2\,H\,Cl$ giebt $2\,Me\,Cl$ u. H_2S. (Es sind diess die Sulfüre derjenigen Metalle, welche elektronegativer sind als die Metalle der 1. und 2. Gruppe, aber elektropositiver als Hydrium). — Die Sulfüre der 4. Gruppe sind in Wasser unlöslich und werden durch Hydriumsalze nicht zersetzt. (Die Metalle dieser Sulfüre sind sämmtlich elektronegativer als das Hydrium. Die Metalle, deren Sulfüre in Wasser unlöslich sind, haben ein höheres specifisches Gewicht, als die übrigen Metalle, weshalb man sie häufig unter dem Namen Schwermetalle zusammenfasst. Diesen gegenüber heissen die Metalle der 1. u. 2. Gruppe Leichtmetalle).

Diejenigen Sulfüre, welche ein elektropositiveres Metall als Hydrium enthalten, werden durch Hydriumsalze (Säuren) zersetzt, indem unter Entwicklung von Hydriumsulfürgas das entsprechende Salz entsteht; während alle diejenigen Sulfüre, welche ein elektronegativeres Metall als Hydrium enthalten, durch Hydriumsalze nicht verändert werden. Leitet man daher in die wässrige Lösung eines Salzes, welches ein elektropositiveres Metall als Hydrium enthält, Hydriumsulfür, so wird in der Lösung keine Veränderung hervorgebracht, denn im entgegengesetzten Fall müsste sich ein Hydriumsalz neben einem elektropositivern Sulfür bilden; beide Körper können aber, wie wir so eben gesehen haben, nicht neben einander existiren. Wird aber in die Lösung eines Salzes, welches ein elektronegativeres Metall als Hydrium enthält, Hydriumsulfür geleitet, so findet Wechselzersetzung statt. Es bildet sich das entsprechende Metallsulfür, welches sich als unlöslicher Niederschlag abscheidet, und das Hydriumsalz bleibt im Wasser gelöst.

$$2\,Cu\,Cl \text{ u. } H_2S \text{ giebt } 2\,H\,Cl \text{ u. } Cu_2S.$$

Eine ganz analoge Reaction tritt ein, wenn mit der Salzlösung eines Metalls, dessen Sulfür in die 3. Gruppe gehört, die Lösung eines der elektropositiveren Sulfüre zusammengebracht wird. Es bildet sich unlösliches Sulfür und das neu gebildete Metallsalz bleibt in wässriger Lösung. z. B.

$$2\,Fe\,Cl \text{ u. } Na_2S \text{ giebt } 2\,Na\,Cl \text{ u. } Fe_2S.$$

Dieses Verhalten der Sulfüre gegen Salzlösungen ist für die analytische Chemie von der grössten Wichtigkeit. Giebt man nämlich zu der Lösung eines Salzes,

* Sie müssen daher in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt werden.

welche man mit einer kleinen Menge eines Hydriumsalzes versetzt hat (man nennt diess gewöhnlich Ansäuern) Hydriumsulfür, und es entsteht nun ein Niederschlag eines Sulfürs, so ist diess ein Beweis, dass in dem Salze eines der elektronegativen Metalle vorhanden war; (denn ein elektropositives Sulfür kann sich nicht ausscheiden, da in der Lösung zugleich Hydriumsalze enthalten sind), so wie das Nichtentstehen eines Niederschlags ein Beweis für die Abwesenheit eines derartigen Metalls ist. — Erhält man aber in einer Lösung, in welcher Hydriumsulfür keine Veränderung hervorbrachte, durch Zugabe der Lösung eines elektropositiven Sulfürs, z. B. durch Natriumsulfür, einen Niederschlag, so ist dadurch die Gegenwart eines der elektropositiven Metalle, und zwar eines, dessen Sulfür in die 2. oder 3. Gruppe gehört, dargethan. (Durch das Natriumsulfür wird zunächst das Hydriumsalz in ein Natriumsalz übergeführt und Natriumsalze können nicht auf die Sulfüre dieser Gruppe zersetzend einwirken). Wenn ein Metall der 2. Gruppe vorhanden ist, so ist die Entstehung des Niederschlags zugleich mit Entwicklung von Hydriumsulfürgas begleitet. Der Niederschlag selbst besteht dann nicht aus Sulfür, sondern aus einem Oxür; denn das entstehende Sulfür zersetzt sich im Moment seines Entstehens mit dem Lösungswasser sogleich in Metalloxür und Hydriumsulfür. — Erhält man aber auch durch das Natriumsulfür keinen Niederschlag, so kann das untersuchte Salz nur ein elektropositives Metall enthalten, dessen Sulfür also in die erste der oben aufgestellten Gruppen gehört.

Die Wichtigkeit des Hydriumsulfürs als Reagens auf Metalle wird noch dadurch erhöht, dass die meisten dieser als Niederschläge auftretenden Schwefelverbindungen ganz charakteristische Farben zeigen und somit aus diesen auf das in ihnen enthaltene Metall geschlossen werden kann. Diess wird besonders aus folgendem Versuche ersichtlich werden. Die vier Cylinder Figur 61 enthalten verschiedene Salzlösungen, und der Apparat ist so eingerichtet, dass das in der Entwicklungsflasche sich entwickelnde Hydriumsulfürgas durch die vier Lösungen streichen muss, bevor es aus dem letzten Cylinder entweichen kann. Der der Entwicklungsflasche nächste Cylinder, welchen wir als ersten bezeichnen wollen, enthält eine Lösung von Cadmiumsulfat, der darauf folgende, also zweite Cylinder, eine Lösung von Kupfersulfat, der dritte die Lösung eines antimonhaltigen Salzes (Brechweinstein mit etwas Chlorwasserstoffsäure zersetzt), der vierte Cylinder eine Lösung von Natrium-Zinkoxür in Wasser. Im ersten Cylinder bildet sich ein gelber Niederschlag von Kadmiumsulfür, im zweiten ein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfür, im dritten ein orangefarbener Niederschlag von Antimontrisulfid, im vierten ein weisser Niederschlag von Zinksulfür. (Der Druck, welchen das Hydriumsulfürgas in der Entwicklungsflasche zu überwinden hat, ist gleich der Summe der Höhen der einzelnen Flüssigkeitsschichten, welche das Hydriumsulfürgas zu passiren hat; daher muss die Eingussröhre für die Schwefelsäure eine diesem Drucke entsprechende Höhe haben)



Fig. 61.

Es versteht sich von selbst, dass Schwefelwasserstoffwasser in Salzlösungen dieselbe Wirkung hervorbringt, wie das Hydriumsulfürgas selbst. Da aber in dem Schwefelwasserstoffwasser nur wenig Hydriumsulfür gelöst ist, so ist es in den meisten Fällen zweckmässiger, um nicht zu grosse Mengen Flüssigkeit in Arbeit zu bekommen, statt der wässrigen Lösung das Gas direct anzuwenden. Oben S. 138

(Figur 60) haben wir schon einen Apparat kennen gelernt, wie er zur Entwicklung von grössern Mengen Gas dient. Besonders praktisch für das Laboratorium sind Apparate der Form, wie sie Figur 62 zeigt. Der in eine Röhre verlängerte obere Theil des Apparats ist in den Tubulus des mittlern kugelförmigen Gefässes gut eingeschliffen. Die Röhre selbst reicht, wie es die Figur zeigt, bis in den Hohlraum des untersten Gefässes hinab. Zwischen dieser Röhre und der die beiden unteren Theile verbindenden Einschnürung, ist noch so viel Raum, dass Flüssigkeit ungehindert durchdringen kann. Die Füllung des Gefässes wird nun auf folgende Weise bewirkt. Durch den zweiten Tubulus füllt man die mittlere Kugel ungefähr bis zur Hälfte mit Schwefeleisenstücken, setzt einen gut schliessenden Glashahn auf und schliesst ab. Nun füllt man durch den Tubulus der obern Kugel in den Apparat so viel mit wenigstens dem 6fachen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure, dass die obere Kugel davon nahezu erfüllt ist. Unter der Voraussetzung, dass der Glashahn der mittlern Kugel geschlossen ist, also

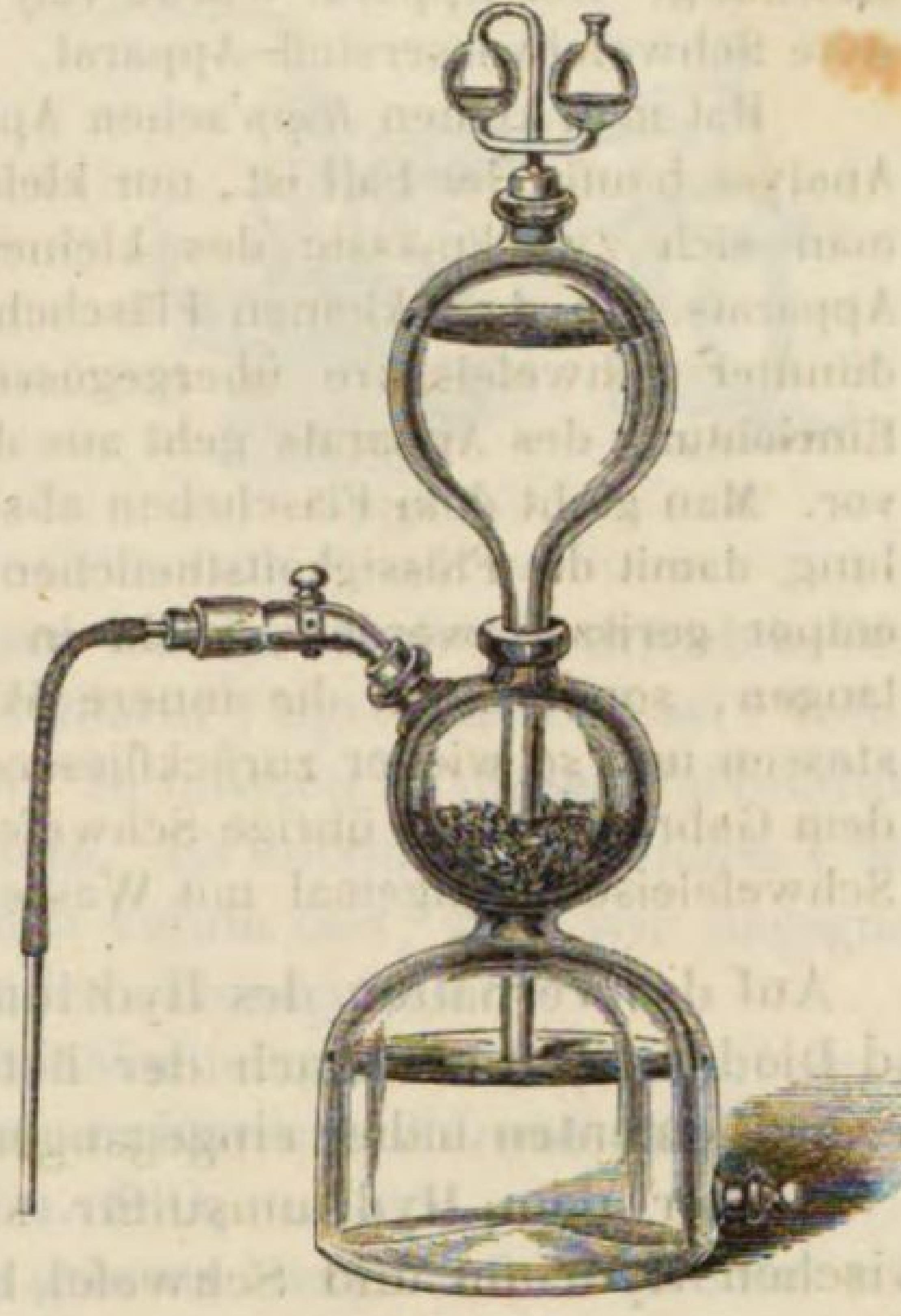


Fig. 62.

keine Luft entweichen kann, kann in die mittlere Kugel noch keine Schwefelsäure eindringen, und selbst in dem untern Gefäss ist noch ein Theil der Luft enthalten, da sobald das Niveau der eingegossenen Schwefelsäure so hoch gestiegen ist, dass die Mündung der Röhre verschlossen wird, keine weitere Luft daraus entweicht. — Oeffnet man nun den Hahn, so wird die Schwefelsäure aus der oberen Kugel in das untere Gefäss herabsinken und in die mit Schwefeleisen beschickte mittlere Kugel eintreten, wodurch die Hydriumgasentwicklung beginnt, welche so lange andauert, als man den Hahn geöffnet lässt. Schliesst man aber den Hahn, so presst das sich entwickelnde Gas, welches nun nicht mehr entweichen kann, die Schwefelsäure wieder aus der Entwicklungskugel, und würde nicht an dem Schwefeleisen mechanisch Schwefelsäure hängen bleiben, so würde die Gasentwicklung, sobald die Entwicklungskugel vollständig von Schwefelsäure entleert wäre, ihr Ende erreicht haben; allein durch die anhängende Schwefelsäure dauert die Gasentwicklung noch eine Zeitlang an, so dass die Schwefelsäure auch in dem untern Gefäss theilweise durch das Gas verdrängt und wieder in die obere Kugel emporgetrieben wird. Zuweilen dringt auch etwas Hydriumsulfürgas in die untere Mündung der obern Kugel ein und steigt in die obere Kugel empor, aus welcher es dann entweicht. Um diess Gas nicht an die Luft gelangen zu lassen, so wie die Unannehmlichkeit der Abdunstung des in der verdünnten Schwefelsäure absorbirten Gases zu vermeiden, setzt man auf den Tubulus der obern Kugel den kleinen Kugelapparat, welcher Natriumhydratlösung enthält, auf. Braucht man von Neuem Hydriumsulfürgas, so hat man nur den Hahn zu öffnen. Dieser Apparat hat den ganz besondern Vortheil, dass die Gasentwicklung jeden Augenblick unterbrochen und wieder in den Gang gesetzt werden kann, während bei den gewöhnlichen Apparaten die Gasentwicklung auch nach dem Gebrauch immer noch eine Zeitlang andauert, was nicht bloss im höchsten Grad lästig ist, sondern auch einen

unnöthigen Verbrauch von Material nach sich zieht. Ist die Schwefelsäure nach und nach durch Eisensulfat ersetzt worden, so öffnet man den Tubulus des untern Gefässes, lässt die Flüssigkeit auslaufen und ersetzt sie durch eine neue Mischung. Der Apparat wurde von *Kipp* construirt und heisst deshalb der Kipp'sche Schwefelwasserstoff-Apparat.

Hat man keinen *Kipp*'schen Apparat zur Verfügung und doch, wie es in der Analyse häufig der Fall ist, nur kleine Mengen Hydriumsulfürs nöthig, so bedient man sich zweckmässig des kleinen Figur 63 abgebildeten Apparats. In dem kleinen Fläschchen befindet sich mit verdünnter Schwefelsäure übergegossenes Schwefeleisen. Die Einrichtung des Apparats geht aus der Abbildung selbst hervor. Man giebt dem Fläschchen absichtlich die geneigte Stellung, damit die Flüssigkeitstheilchen, die mit dem Gas immer empor gerissen werden, nicht in die Gasleitungsröhre gelangen, sondern auf die innere Wandung des Fläschchens stossen und so wieder zurückfliessen. Man giesst gleich nach dem Gebrauche die übrige Schwefelsäure weg und spült das Schwefeleisen einigemal mit Wasser ab.


Fig. 63.

Auf das Verhalten des Hydriumsulfürs zu den elektronegativen Monoden und Dioden kann erst nach der Betrachtung des Verhaltens des Schwefels zu diesen Elementen näher eingegangen werden.

Ausser dem Hydriumsulfür sind noch mehrere andere Verbindungen zwischen Hydrium und Schwefel bekannt, worunter diejenige, welche auf 2 Mgte. Hydrium 5 Mgte. Schwefel enthält, die wichtigste ist. Wir werden auf diese Verbindungen weiter unten (siehe Hydriumtetrasulfosulfat oder Fünffach-Schwefelwasserstoff) zurückkommen.

B. Verhalten des Schwefels gegen die elektronegativen Elemente.

a. Schwefel und die Monode.

α. Chlor und Schwefel.

Schwefel und Chlor vereinigen sich direct mit einander, und zwar können je nach dem Verhältniss der aufeinander reagirenden Mengen verschiedene Verbindungen erhalten werden. Bis jetzt sind jedoch nur zwei derselben näher erforscht. Ihre Formeln sind: $S\,Cl$ u. $S\,Cl_2$. Es ist durchaus noch nicht festgestellt, welchem der beiden Elemente in diesen Verbindungen die elektronegative oder positive Function zukommt. Es spricht Manches dafür, besonders auch die Entstehungsweise, dass die Verbindung: $S\,Cl_2$ nicht als das Analogon des Chloroxürs, $Cl_2\,O$, zu betrachten ist, und es wird daher wahrscheinlich, dass der Schwefel in diesen Verbindungen als der elektropositive, das Chlor als der negative Bestandtheil zu betrachten sei.

Schwefelchlorür: $S\,Cl$. Halbchlorschwefel: [$S_2\,Cl$]. Zur Darstellung dieses Körpers bringt man den Schwefel in eine tubulirte mit Vorlage versehene Retorte und leidet einen Strom wohlgetrocknetes Chlorgas darüber,

Figur 64. Der Schwefel und das Chlor vereinigen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Es ist daher bloss Anfangs gelindes Erwärmen nöthig; denn wenn die Reaction einmal im Gange ist, reicht die Reactionswärme vollkommen aus. Der Chlorschwefel geht als Gas in die gut abgekühlte Vorlage über, in welcher er sich zu einer rothgelben ölartigen Flüssigkeit verwandelt.

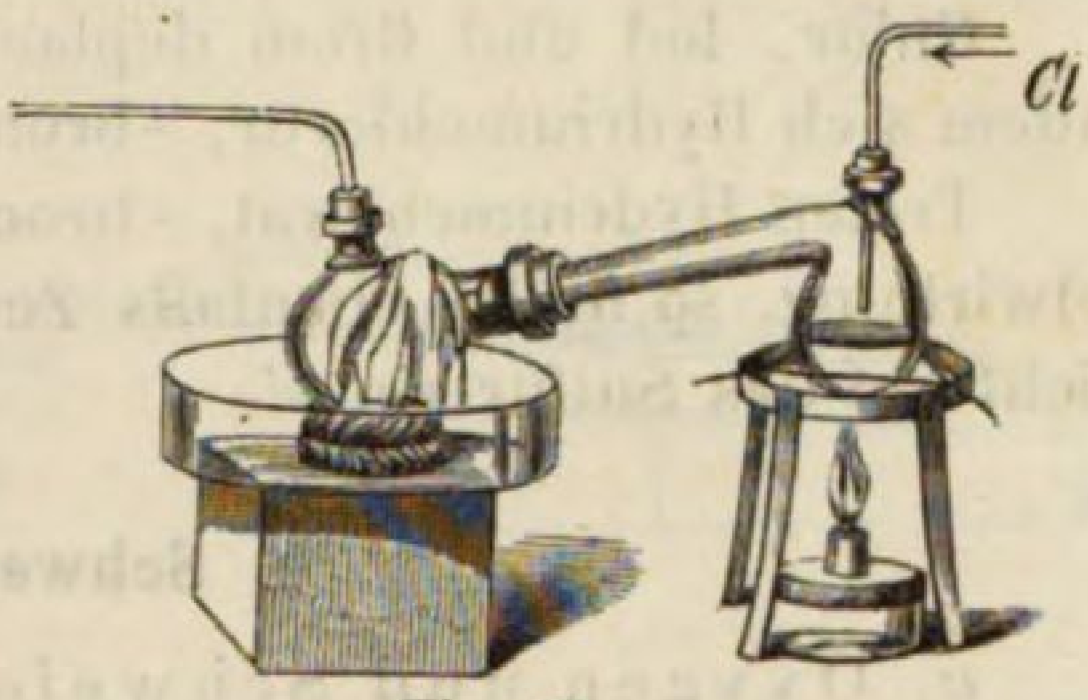


Fig. 64.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Rothgelbe ölige Flüssigkeit, von 1,686 specifischem Gewicht. Raucht stark an der Luft und hat einen höchst unangenehmen erstickenden Geruch. Siedet bei 139°. Die Dichte des Gases wurde durch den directen Versuch als 68,01 gefunden. Da im Schwefelchlorid 1 Mgt. Schwefel = 1 Volum mit 1 Mgt. Chlor = 1 Volum verbunden ist, so müssen in dieser Verbindung die 2 Volume Gas auf 1 Volum condensirt sein. Es entspricht demnach 1 Mischungsgewicht der Verbindung 67,5 einem Volum Gas, und wir begegnen hier also einer Ausnahme von unserem Condensationsgesetz.

In Wasser gegossen sinkt das Schwefelchlorür unter und erzeugt durch Wechselzersetzung mit dem Wasser Hydriumchlorür, Schwefeldioxyd und Schwefel: $4\,S\,Cl$ u. $2\,H_2O$ giebt $4\,H\,Cl$ u. $S\,O_2$ u. $3\,S$.

Das Schwefelchlorür löst Schwefel in grosser Menge auf. Aus einer solchen Lösung kann der Schwefel in schönen Krystallen erhalten werden.

Anwendung. Das Schwefelchlorür ist in neuester Zeit für die Technik von Bedeutung geworden, da es zur Bereitung des sogenannten vulkanisirten Kautschucks eine wichtige Anwendung gefunden hat.

Das dem Schwefelchlorür analoge Oxygenchlorür ist noch nicht bekannt.

Schwefeldichlorid: $S\,Cl_2$, Einfachchlorschwefel: [*S Cl*]. Entsteht durch fortgesetztes Einleiten von Chlor in das Schwefelchlorür: $S\,Cl$ u. Cl giebt $S\,Cl_2$. Das Chlor wird hierbei nur sehr langsam aufgenommen.

Eigenschaften. Das sp. Gew. der Flüssigkeit ist 1,625. Die Verbindung ist sehr leicht zersetzbar und giebt beständig Chlor ab. Die Flüssigkeit siedet bei ungefähr 64°. Die Dichte wurde durch den directen Versuch als 51,5 gefunden. Das Mischungsgewicht des Schwefeldichlorids ist: $S\,Cl_2 = 103$, entspricht daher 2 Volumen Gas. Es sind demnach im Schwefeldichlorid, wie es das Condensationsgesetz verlangt, die 3 Volume Gas auf 2 Volume condensirt. Eigenschaften.

Gegen Wasser verhält es sich wie die vorige Verbindung, die Zersetzungsproducte sind dieselben; aber wie es sich von selbst versteht, treten dieselben in einem andern Verhältniss auf.

β. Schwefel mit Brom und Iod.

Die Verbindungen des Schwefels mit Brom sind den Schwefelchlorverbindungen ganz ähnlich.

Iod und Schwefel lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Es werden strahlich krystallinische Massen erhalten, welche sich theilweise ohne Zersetzung zu erleiden sublimiren lassen.

Schwefelfluorverbindungen sind noch nicht bekannt.

Anhang. Verhalten der elektronegativen Monode gegen Hydriumsulfür.

Chlor, Iod und Brom deplaciren aus dem Hydriumsulfür den Schwefel, indem sich Hydriumchlorür, -bromür oder -iodür bildet.

Treten Hydriumchlorat, -bromat oder -iodat mit Hydriumsulfür in Wechselwirkung, so findet ebenfalls Zersetzung statt. Hydriumchloret aber wirkt nicht auf das Sulfür ein.

b. Schwefel und die Diode.

α. Oxygen und Schwefel.

Schwefel vereinigt sich mit Oxygen direct zu Schwefeldioxyd, SO_2, und diese Verbindung vereinigt sich unter gewissen Bedingungen mit noch 1 Mgt. Oxygen zu Schwefeltrioxyd, SO_3. Die Verbindung von 1 Mgt. Schwefel mit 1 Mgt. Oxygen ist noch nicht bekannt; ihre Existenz ist aber höchst wahrscheinlich. Sie wäre das Analogon des Schwefelchlorids, SCl_2, worin 1 Mgt. des diodigen Oxygens die Function der 2 Mgte. des monodigen Chlors hätte.

Schwefeldioxyd: SO_2, Schwefligsäureanhydrid: [SO_2]. Syn. Wasserfreie schweflige Säure, schweflige Säure, Acidum sulfurosum.

Wird Schwefel an der Luft bis ungefähr 270° erhitzt, so verbrennt er, indem er sich mit dem Oxygen der Luft vereinigt, mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd, einem farblosen eigenthümlich und stechend riechenden Gase, und zwar giebt 1 Volum Oxygen genau 1 Volum Schwefeldioxydgas. Führt man entzündeten Schwefel in reines Oxygengas ein, so geht die Vereinigung mit intensiv blauer Lichtentwicklung vor sich.

Man stellt diesen schönen Versuch einfach auf folgende Weise an. In ein kleines eisernes Löffelchen mit Drahtstiel, den man in ein Thonpfeifenrohr steckt, welches an einem Ende eine Korkscheibe trägt, bringt man etwas Schwefel, entzündet denselben und senkt den brennenden Schwefel, indem man mit der einen Hand den Kork einer mit Oxygen gefüllten Flasche wegnimmt, lothrecht in das Gas ein, wie es Figur 65 zeigt.



Fig. 65.

Der Schwefel vereinigt sich jedoch nicht nur mit freiem Oxygen, sondern er entzieht dasselbe auch manchen seiner Verbindungen. Erhitzt man z. B. Kupferoxür mit Schwefel, so bildet sich Kupfersulfür und Schwefeldioxyd. Man kann diess auf folgende Weise zeigen. In eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre bringt man etwas Schwefel und darauf Kupferoxür und legt sie, wie es Figur 66 zeigt, in einen *Liebig*'schen Verbrennungsofen, setzt einen Kork mit Gasleitungsröhre auf und lässt diese unter Quecksilber münden. Man erhitzt nun zuerst das Kupferoxür bis zum Glühen und bringt dann den Schwefel zum Verdampfen. Ein Theil des Schwefelgases deplacirt das Oxygen des Oxürs und dieses vereinigt sich mit einem andern Theil Schwefel zu Schwefeldioxyd, nach folgendem Schema: $2\,Cu_2O$ u. $3\,S$ giebt $2\,Cu_2S$ u. SO_2. Das Schwefeldioxyd entweicht als Gas und kann als

solches in einem zuvor mit Quecksilber gefüllten Cylinder aufgefangen werden. Dieser Versuch zeigt, dass unter gewissen Bedingungen das elektronegativere Oxygen durch den weniger elektronegativen Schwefel deplacirt werden kann. Aber hier muss berücksichtigt werden, dass gleichzeitig der Chemismus zwischen Oxygen und Schwefel mit ins Spiel kommt; denn man kann den Process auch so auffassen, dass sich das Oxygen des Kupferoxürs mit dem Schwefel vereinigt, und dass erst dann das dadurch frei werdende Kupfer sich mit einem andern Theil des Schwefels verbindet. Allein nach dieser Auffassung wäre wieder nicht einzusehen, weshalb der elektronegative Schwefel das elektropositive Kupfer deplaciren sollte. Man darf daher zur Erklärung solcher Reactionen weder von dem Chemismus zwischen Kupfer und Schwefel, noch von dem zwischen Oxygen und Schwefel allein ausgehen, sondern sie stets als gleichzeitig vorhanden und einander bedingend ins Auge fassen.

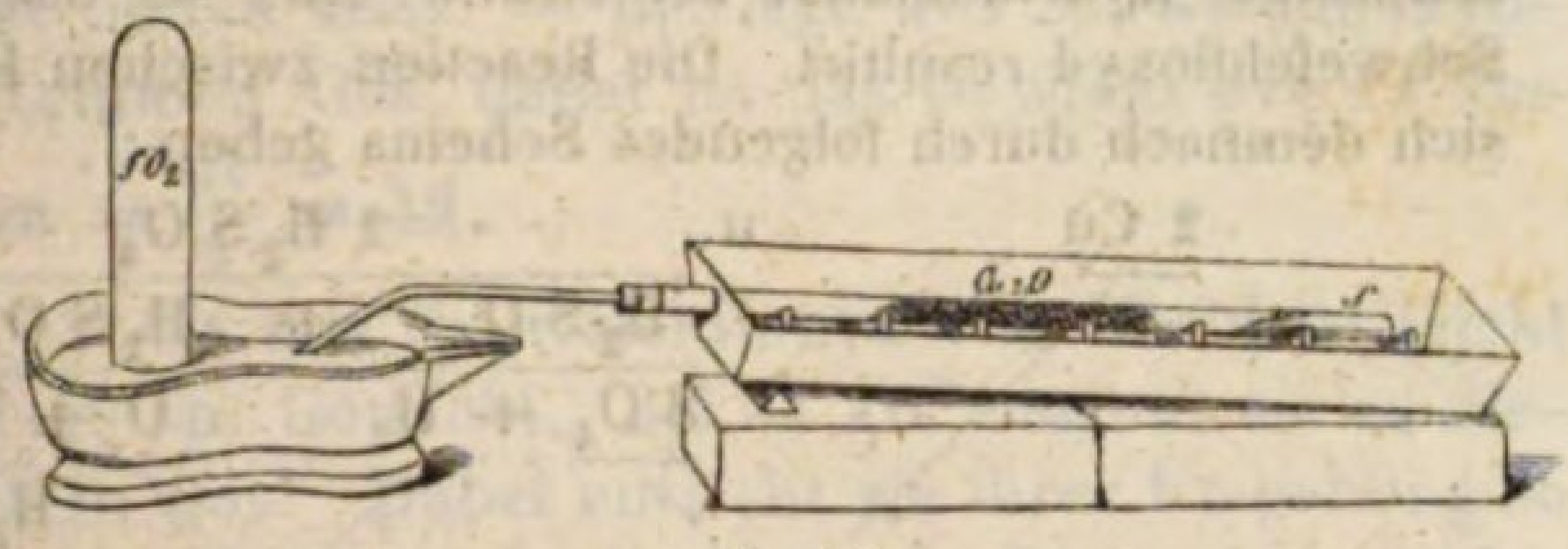


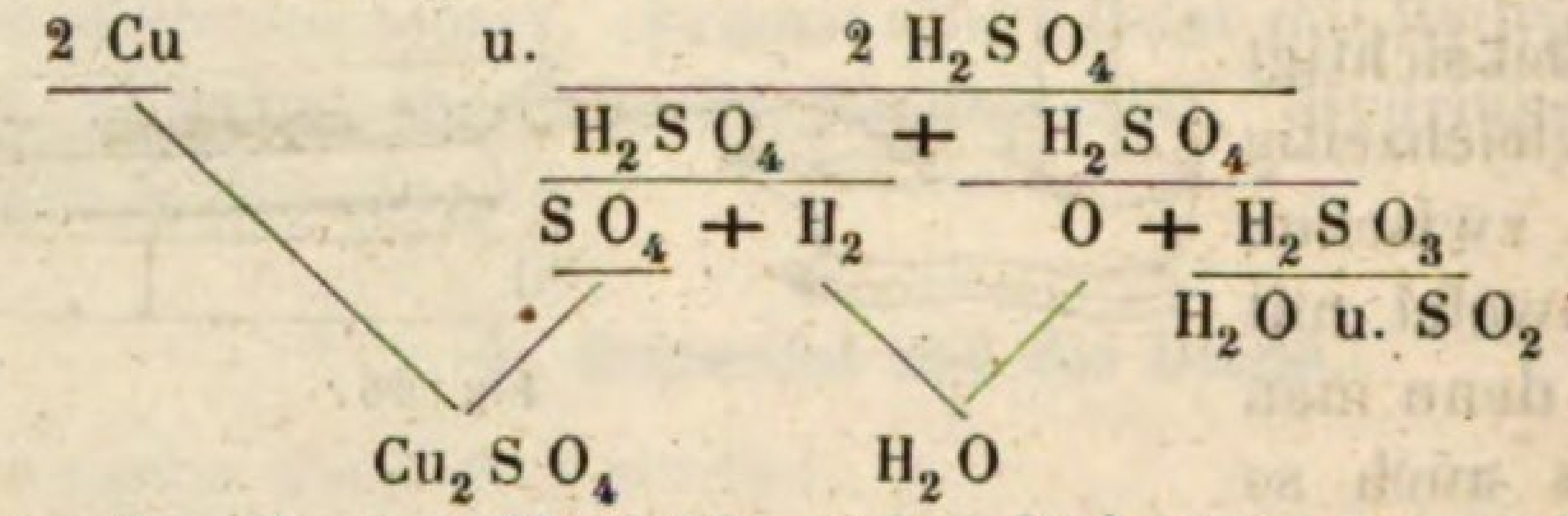
Fig. 66.

Am einfachsten und in jeder beliebigen Menge erhält man das Schwefeldioxyd, ausser durch directes Verbrennen von Schwefel an der Luft,* durch Einwirkung gewisser Metalle auf Hydriumsulfat. Das Hydriumsulfat (die gewöhnliche Schwefelsäure) hat die Formel H_2SO_4. Wir haben aber bei der Darstellung des Hydriums schon gezeigt, dass aus dieser Verbindung durch elektropositivere Metalle das Hydrium abgeschieden wird, indem das entsprechende Metallsulfat erzeugt wird. Es wurde dort schon hervorgehoben, dass das Hydriumsulfat mit einer bestimmten Menge Wasser verdünnt sein müsse, weil sonst durch die die Reaction begleitende Wärme das Hydrium oder das elektropositive Metall zersetzend auf einen Theil des Hydriumsulfats selbst einwirkt, indem demselben das Oxygen entzogen und so Hydriumsulfür gebildet wird, welches das gleichzeitig auftretende Hydrium verunreinigt. Aehnlich ist die Reaction, wenn Metalle wie Zink oder Eisen mit dem Hydriumsulfat erhitzt werden. Es bildet sich in diesem Falle ebenfalls Hydriumgas, Hydriumsulfürgas und Zinksulfat, aber ausserdem eine grosse Menge Schwefeldioxyd. Unter diesen Verhältnissen entzieht das überschüssige Zink oder das sich entwickelnde Hydrium (oder beide zugleich) einem Antheil Hydriumsulfat nur 1 Mgt. Oxygen, wodurch eine Verbindung entstehen sollte, die wir später als Hydriumsulfit: H_2SO_3 näher betrachten werden. Diese Verbindung kann jedoch bei der Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, nicht bestehen, sondern zerfällt im Moment ihrer Entstehung in Hydriumoxür und Schwefeldioxyd.

Die elektronegativen Metalle deplaciren bei gewöhnlicher Temperatur, wie schon erwähnt, das Hydrium nicht in dem Hydriumsulfat. Wird jedoch das Hydriumsulfat mit Kupfer, Quecksilber oder Silber stark erhitzt, so entstehen die entsprechenden Sulfate und es entwickelt sich Schwefeldioxyd, dem höchstens Spuren von Hydrium beigemengt sind. Wir müssen annehmen, dass in hoher Temperatur der Chemismus dieser Metalle gegen die electronegativen Bestandtheile des Hydriumsulfats stärker ist als der des Hydriums, und dass deshalb das

* Wobei das auftretende Gas jedoch immer mit dem Nitrogen der Luft vermengt ist.

Hydrium deplacirt wird. Aber da das Hydrium in diesem Fall bei einer bedeutend höhern Temperatur auftritt, wirkt die ganze Menge desselben auf das überschüssige Hydriumsulfat zersetzend ein, so dass dabei nur Hydriumoxür und Schwefeldioxyd resultirt. Die Reaction zwischen Hydriumsulfat und Kupfer liesse sich demnach durch folgendes Schema geben:



Neben dem Kupfersulfat bildet sich jedoch stets eine geringe Menge Kupfersulfür. Der Ursprung desselben ist leicht erklärlich; denn wie das Hydrium auf einen Theil des Hydriumsulfats reducirend wirkt, so kann es auch auf das Kupfersulfat einwirken: Cu_2SO_4 u. 8 H giebt Cu_2S u. 4 H_2O. Die Menge des auftretenden Kupfersulfürs ist jedoch immer so gering, dass sie in Praxi gar nicht in Betracht kommt.*

Darstellung. Man bringt das Kupfer in Form von dünnen Kupferblechstreifen in einen Glaskolben, fügt so viel Schwefelsäure zu, dass es ganz damit bedeckt ist und setzt einen Kork mit Gasleitungsröhre auf. Man erwärmt durch Kohlenfeuer oder mittels einer Lampe mit doppeltem Luftzug, und zwar Anfangs, bis die Reaction im Gange ist, ziemlich stark, dann muss aber das Erwärmen sogleich gemindert werden, weil nun durch die Reaction selbst Wärme erzeugt wird und ein fortgesetztes stärkeres Erwärmen von Aussen ein Uebersteigen des Inhalts zur Folge haben würde.

Physik. Eigenschaften.

Physik. Eigenschaften. Bei einer Temperatur über — 10° ist das Schwefeldioxyd ein farbloses Gas, dessen Dichte 32 ist. Durch den directen Versuch wurde sie als 32,5 (auf Luft bezogen als 2,247) gefunden. Wie oben hervorgehoben, liefert 1 Vol. Oxygengas genau 1 Volum Schwefeldioxydgas, woraus hervorgeht, dass in 1 Vol. Schwefeldioxydgas 1 Vol. Oxygen enthalten ist. Zieht man von dem durch den directen Versuch gefundenen Gewichte eines Volums Schwefeldioxydgas das Gewicht des in ihm enthaltenen Oxygens ab, so erfährt man das Gewicht des mit dem Oxygen verbundenen Schwefels: 32,5 — 16 = 16,5. Dieses Gewicht ist aber nahezu das Gewicht von $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefelgas und es ist daher im Schwefeldioxydgas 1 Vol. Oxygen und $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefelgas auf 1 Volum, oder was dasselbe ist, 2 Vol. Oxygen und 1 Vol. Schwefelgas auf 2 Volume condensirt. Die Formel des Schwefeldioxyds ist daher SO_2, und das Mischungsgewicht: 64 entspricht, wie es unser Condensationsgesetz verlangt, 2 Volumen des Gases. Hieraus folgt, dass als wahre Dichte des Gases die Zahl 32 zu setzen ist. — Die Ursache, weshalb durch den Versuch die Dichte des Gases um ein Erhebliches höher gefunden wurde, als die aus dem Mischungsgewicht berechnete, liegt darin, dass die coërcibeln Gase in der Nähe des Condensationspunktes dem Mariotte'schen Gesetz nicht mehr gehorchen, indem hier die Dichte nicht mehr dem Drucke proportional ist. Zugleich geht aus dieser Betrachtung hervor, dass, wenn durch den Versuch die Dichte eines Gases nur annähernd richtig gefunden ist,

* Man vergleiche übrigens unter Kupfersulfat

nur so weit richtig, dass daraus auf das Condensationsverhältniss geschlossen werden kann, sich aus dem Mischungsgewicht unserer Polarformeln die wahre Dichte auf die einfachste Weise finden lässt. — Das Mgt. des Schwefeldioxydgases ist 64, es entspricht 2 Volumen Gas, daher ist das Gewicht eines Volums oder die Dichte desselben $= \frac{64}{2} = 32$.

Zwischen — 10° und — 75° ist das Schwefeldioxyd eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit, von 1,49 sp. Gewicht. Bei — 10° beginnt sie zu sieden und verwandelt sich rasch in Gas. Dabei entzieht sie ihrer Umgebung so viel Wärme, dass hierdurch eine Temperaturerniedrigung bis auf — 50 bis — 60° erzielt werden kann. Durch die starke Abkühlung wird die Verdampfung so verlangsamt, dass das Schwefeldioxyd auch an freier Luft längere Zeit in flüssigem Zustand verbleibt. (Ein Weingeistthermometer, dessen Kugel mit Baumwolle umwickelt ist, zeigt wenn dieselbe mit flüssigem Schwefeldioxyd benetzt wird, eine Temperaturerniedrigung bis auf — 60°. Manche Gase, welche sich nur sehr schwierig condensiren lassen, werden flüssig, wenn man sie durch eine Röhre leitet, welche von mit Schwefeldioxyd benetzter Baumwolle umgeben ist. Auch Quecksilber kann dadurch zum Erstarren gebracht werden). — Bei gewöhnlicher Temperatur wird das flüssige Schwefeldioxydgas schon durch 3 Atmosphären Druck flüssig. Wird das flüssige Schwefeldioxyd unter der Luftpumpe zum raschen Verdampfen gebracht, so kühlt es sich bis zu — 75° ab, bei welcher Temperatur es in den starren Zustand übergeht, eine weisse krystallinische schneeartige Masse bildend.

Wir werden im Folgenden sowohl auf die Condensation durch Kälte als auf die durch Druck etwas näher eingehen.

Condensation durch Kälte. Das aus Kupfer und Schwefelsäure bereitete Schwefeldioxydgas wird, um es vollständig zu trocknen, zuerst durch eine Flasche, welche Schwefelsäure enthält, dann durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet. Von der Chlorcalciumröhre aus gelangt das Gas in den Figur 66 in $\frac{1}{4}$ natürlicher Grösse abgebildeten gläsernen Apparat, welcher von einer guten Kältemischung (siehe unter Chlorcalcium) umgeben ist. Während des Durchleitens sind die Hähne sämmtlich geöffnet. Hat sich so in der untern Ausweitung eine hinreichende Menge Schwefeldioxydgas condensirt, so werden die Hähne sämmtlich geschlossen und der Apparat kann nun aus der Kältemischung herausgenommen werden. Will man mit dem Schwefeldioxyd experimentiren, so öffnet man zunächst nur den Hahn *c* und lässt in die Ausweitung zwischen *b* und *c* einen Antheil des flüssigen Schwefeldioxyds einströmen; hieraus wird der Hahn *c* wieder geschlossen. Man kann auf diese Weise die Quantität des flüssigen Dioxyds, von welcher man Gebrauch machen will, recht gut abmessen und so überhaupt bequemer operiren, als wenn man die Flüssigkeit direct aus dem grossen Gefässe ausströmen lässt.

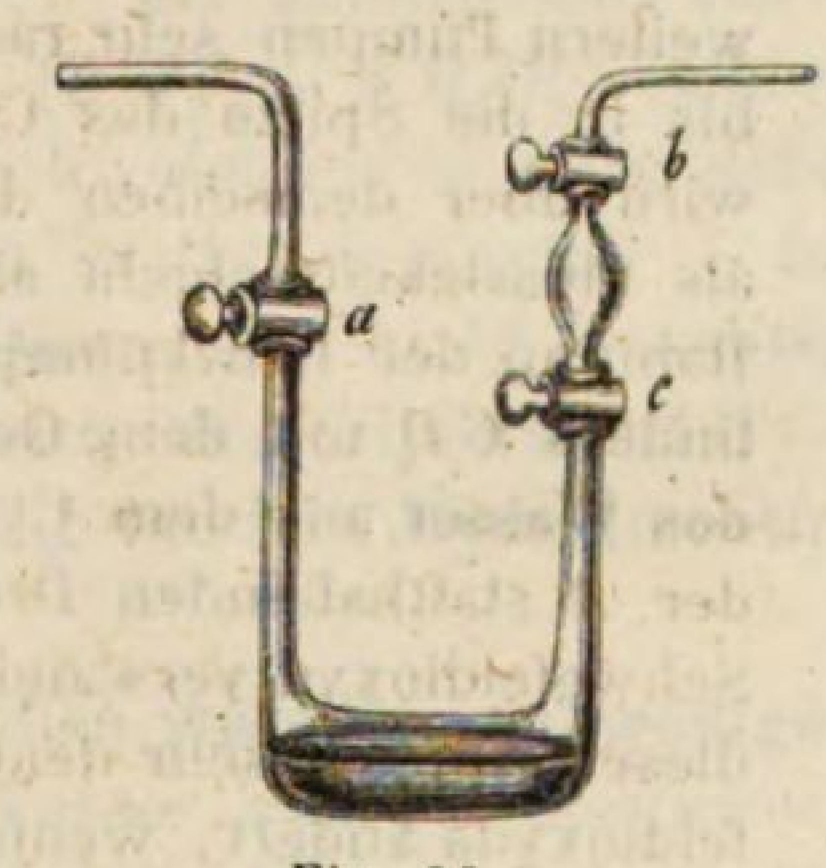


Fig. 66.

Condensation durch Druck. Ein sehr instructiver Apparat zur Condensation des Schwefeldioxydgases mittelst Druck ist Figur 67 im Durchschnitt und zwar in ungefähr $\frac{1}{8}$ natürlicher Grösse abgebildet.

Der Glascylinder *A*,* welcher an seinem verschlossenen Ende in eine Spitze verlängert ist, wird über Quecksilber mit ganz reinem Schwefeldioxydgas gefüllt und dann, ohne dass Luft eindringen kann, in das aus Eisenblech gefertigte und mit Quecksilber gefüllte Gefäss *B* gestellt. Ist diess geschehen, so wird die im Durchschnitt gezeichnete eiserne Scheibe *a b* über die beiden mit dem Gefässe *B* verbundenen Stangen geschoben und durch zwei Schrauben über der Spitze des Glascylinders *A* befestigt. (Es kann hier ein Lederstückchen untergelegt werden. Alles was am Apparate aus Eisen verfertigt ist, muss gut lackirt sein). So vorbereitet wird der Cylinder *A* mit dem Gefässe *B* in den grossen Glascylinder *C D*, welcher bei *D* in einem messingenen Fuss steht und bei *C* eine Messingfassung trägt, eingesetzt. Man giebt nun in den Cylinder *C D* so viel Quecksilber, dass das Niveau desselben ungefähr bis zu *c* zu stehen kommt. Das Uebrige des Glascylinders *C D* wird nun ganz mit wohlausgekochtem, d. h. luftfreiem Wasser angefüllt und nun die Druckpumpe *E F*, welche mit dem Glasgefäss *G* in Verbindung steht, aufgeschraubt. — Wird nun das Gefäss *G* mit Wasser gefüllt und dasselbe mittels der Druckpumpe *F* in das Innere des Cylinders *C D* gepumpt, so muss das Quecksilber in dem Cylinder *A* emporsteigen und so das Schwefeldioxydgas verdichten. Die Figur zeigt das Schwefeldioxydgas ungefähr auf die Hälfte seines ursprünglichen Volums verdichtet. Wird nun noch mehr Wasser eingepumpt, so dass das Gas bis ungefähr auf $\frac{1}{3}$ seines Volums verdichtet ist, so beginnt die Condensation desselben und das Niveau des Quecksilbers bedeckt sich mit flüssigem Schwefeldioxyd. Dieses vermehrt sich nun beim weitern Pumpen sehr rasch und wenn das Quecksilber bis in die Spitze des Cylinders *A* emporgestiegen ist, wird über demselben das condensirte Schwefeldioxyd als Flüssigkeitsschicht sichtbar. — Stellt man nun den Hahn an der Druckpumpe so, dass das Innere des Cylinders *C D* mit dem Gefässe *G* communicirt, so wird das Wasser aus dem Cylinder *C D* durch den im Cylinder *A* statthabenden Druck in das Gefäss *G* emporgetrieben und das flüssige Schwefeldioxyd verwandelt sich wieder rasch in Gas. Man kann demnach durch diesen Apparat sehr deutlich beobachten, um wie viel sich das Volum des Schwefeldioxyds ändert, wenn es aus dem tropfbar flüssigen in den elastisch flüssigen Zustand übergeht. (Wenn einmal der Apparat gefüllt ist, so lässt sich mit demselben der Versuch beliebig oft wiederholen).

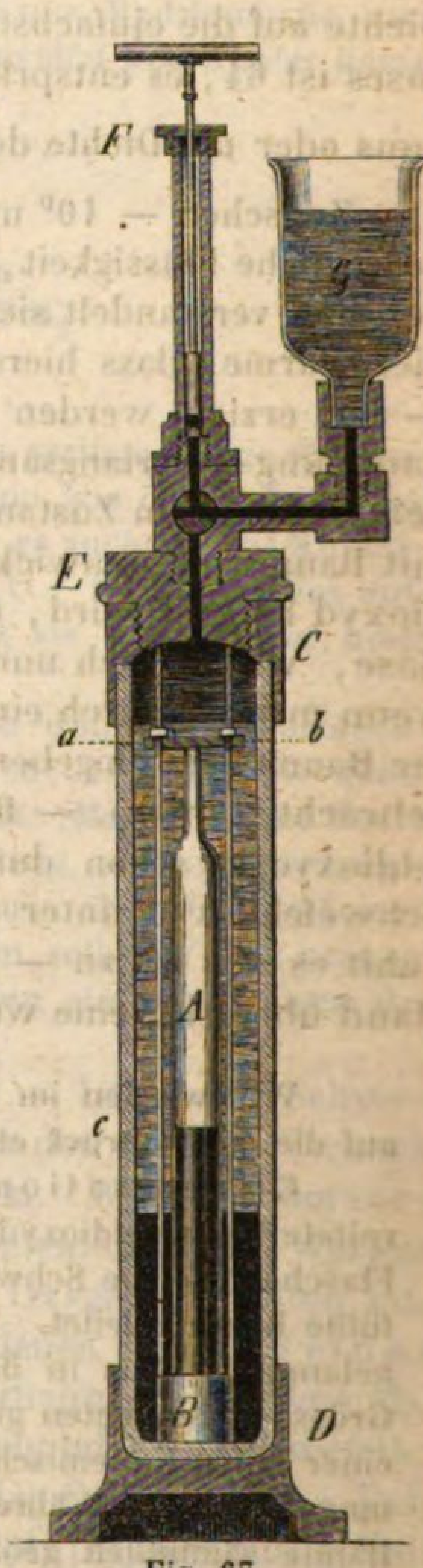


Fig. 67.

Das flüssige Schwefeldioxyd wird nicht durch den elektrischen Strom zersetzt, ist daher ein Nichtleiter der Electricität.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Das Schwefeldioxyd hat einen höchst eigenthümlichen Geruch und ist dadurch leicht von allen andern Gasen zu unterscheiden.

* Man denke sich denselben aus dem Apparat herausgenommen.

Es ist weder athembar noch kann es die Verbrennung unterhalten.* Das Schwefeldioxyd zerstört die meisten organischen Farbstoffe und findet daher in der Technik vielfach als Bleichmittel Anwendung. (Es hat vor dem Chlor den Vorzug, dass es auf die Pflanzen- und Thiersfasern selbst nicht zerstörend einwirkt. Wolle und Seide können nur durch Schwefeldioxyd gebleicht werden. Die bleichende Wirkung des Schwefeldioxydgases lässt sich einfach dadurch zeigen, dass man unter eine geräumige Glasglocke neben ein Schälchen, welches etwas brennenden Schwefel enthält, Blumen bringt.

Verhalten des Schwefeldioxyds gegen die Oxüre.

Das Schwefeldioxyd vereinigt sich mit den Oxüren der elektropositivern Metalle unter gewissen Bedingungen direct zu Körpern, denen die generelle Formel: $M_2 S O_3$ zukommt. Ihre Entstehung ergiebt sich aus dem Schema: Me_2O u. $S O_2$ giebt $Me_2 S O_3$. Diese Stoffe bilden eine eigene Gruppe von Salzen, die wir Sulfite nennen, und die dadurch charakterisirt sind, dass sie auf 1 Mgt. Schwefel 2 Mgte. Metall und 3 Mgte. Oxygen enthalten. Die atomistische Formel dieser Salze ist [$Me\ O$, $S\ O_2$]. Nach dieser Formel werden sie schwefligsaure Salze genannt. Man nimmt an, dass in ihnen 1 Atom schwefliger Säure an 1 Atom Metalloxyd angelagert ist. Uns interessirt hier zunächst nur das Hydriumsulfit. Sulfite.

Hydriumsulfit: $H_2S O_3$; Schwefligsäurehydrat: [$S\ O_2$, $H\ O$]. Hydriumoxür und Schwefeldioxyd vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander. Wird aber das Schwefeldioxyd in nahe bis zu 0° abgekühltes Wasser geleitet, so bildet sich eine krystallinische Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel: $H_{18} S O_{11}$ gegeben ist. Wir ändern diese Formel, um sie mit der generellen Formel der Sulfite in Einklang zu bringen in: $H_2 S O_3 + 8 H_2O$ ab und betrachten demnach die Krystalle als Hydriumsulfit, verbunden mit 8 Mgtn. Krystallwasser. Als atomistische Formel giebt man der Verbindung gewöhnlich folgende: [$S\ O_2 + 9\ H\ O$]. Schon bei 4° schmelzen die Krystalle unter Zersetzung, Schwefeldioxyd entweicht und zurück bleibt eine Lösung von Schwefeldioxyd in Hydriumoxür. — In dem Umstand, dass das Hydriumsulfit bei höherer Temperatur nicht bestehen kann, liegt der Grund, weshalb durch die Einwirkung des Kupfers auf Hydriumsulfat, $H_2 S O_4$, nicht das Hydriumsulfit, $H_2 S O_3$, sondern Hydriumoxür und Schwefeldioxyd erhalten wird.

Wässrige Lösung des Schwefeldioxyds, gewöhnlich **wässrige schweflige Säure** genannt. Leitet man Schwefeldioxydgas in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so absorbirt diess davon ungefähr das 40fache seines Volums und nimmt dadurch einen säuerlich herben Geschmack und den Geruch des Gases an. Wenn man das Gas, wie es die Figur 68 zeigt, durch Wasser streichen lässt, welches sich in einer schief liegenden Glasröhre befindet, so

* Hierauf beruht die Anwendung des Schwefeldioxydgases als feuerlöschendes Mittel. Die Feuerlöschkugeln haben zum Hauptbestandtheil Schwefel, der beim Verbrennen Schwefeldioxydgas erzeugt, welches, indem es die atmosphärische Luft von dem brennenden Körper abhält, auf das Feuer erstickend wirkt.

sieht man deutlich, dass die Gasblasen während ihres Emporsteigens kleiner werden.

Zur **Darstellung** der wässrigen schwefligen Säure zum Gebrauch in den Laboratorien dient der Figur 69 abgebildete Apparat. In dem Kolben befindet sich dünnes Kupferblech und concentr. Schwefelsäure. Das sich entwickelnde Schwefeldioxydgas lässt man zuerst durch eine Waschflasche streichen. Will man eine ganz concentrirte Lösung des Schwefeldioxyds in Wasser, so thut man gut, zur Absorption ein System von Flaschen, wie es Figur 61 zeigt, anzuwenden, weil sonst zu viel Gas unabsorbirt entweichen würde.*

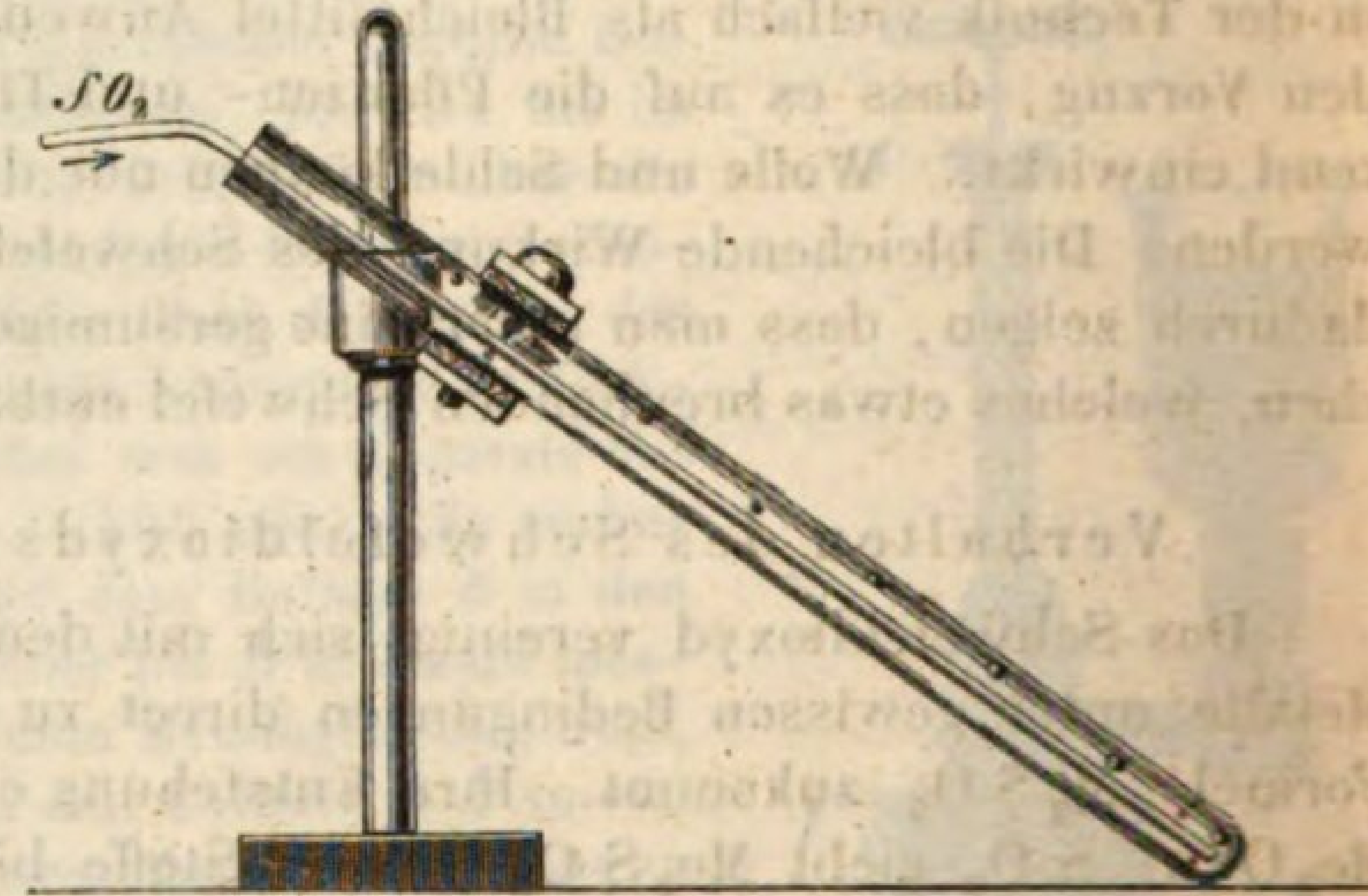


Fig. 68.

Die wässrige Lösung des Schwefeldioxyds verhält sich gegen andere Körper im Allgemeinen wie das Gas. Durch Kochen kann das Schwefeldioxyd wieder aus der Lösung ausgetrieben werden; doch ist zur vollständigen Verjagung anhaltendes Kochen nöthig. Die wässrige Lösung nimmt Oxygen aus der Luft auf und geht dadurch in Hydriumsulfat über: H_2O, SO_2 u. O giebt H_2SO_4. (Will man daher die Lösung des Schwefeldioxyds längere Zeit aufbewahren, so müssen die Gefässe möglichst gefüllt und wohl verschlossen sein).

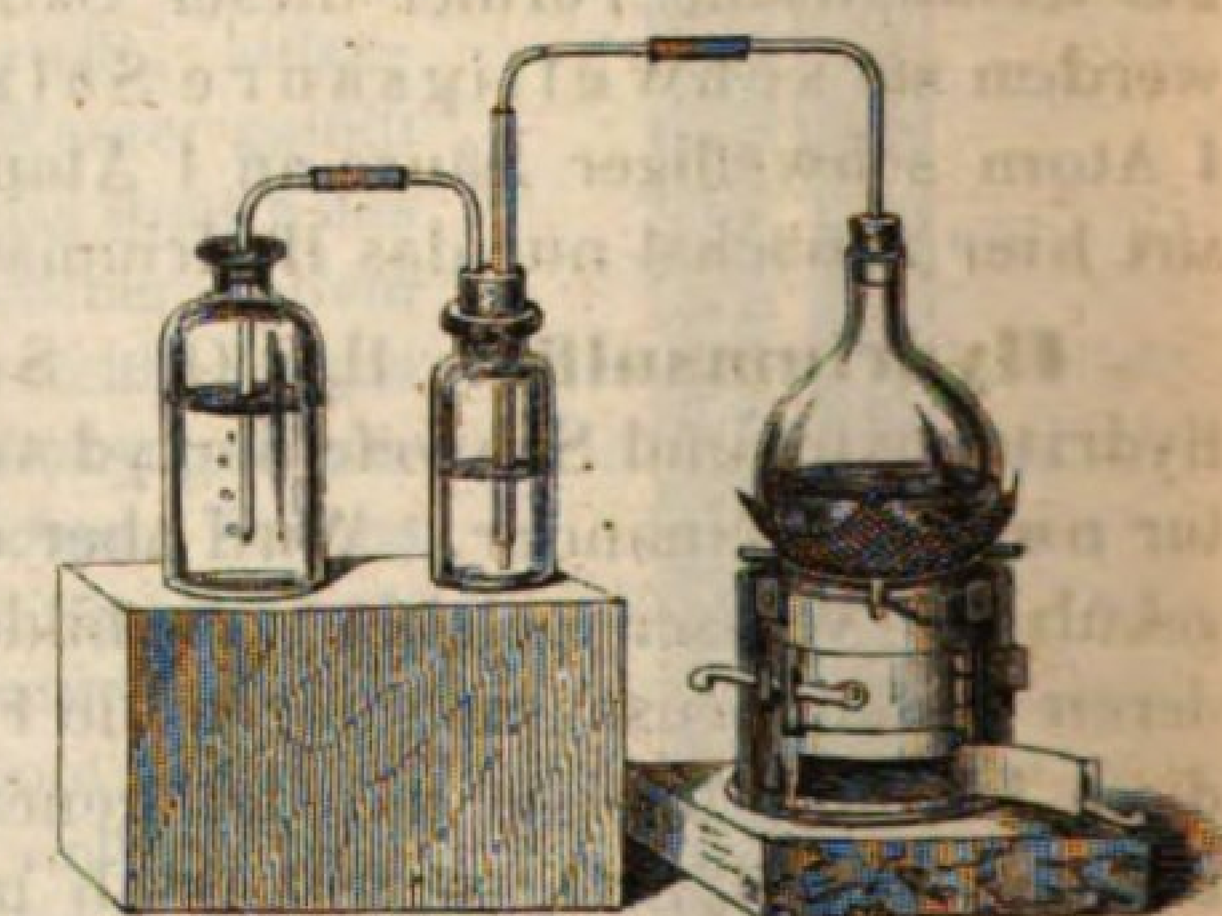


Fig. 69.

Das in Lösung befindliche Schwefefdioxyd vereinigt sich nicht bloss mit freiem Oxygen, sondern entzieht dasselbe auch vielen Verbindungen, welche es leicht abgeben. So giebt z. B. Schwefeldioxyd, Hydriumiodat und Wasser: Hydriumsulfat und Iod:

$$\frac{2\,HIO_3}{2\,I + H_2O + 5\,O} \qquad 5\,SO_2 \qquad 4\,H_2O$$

$$5\,SO_3$$

$$5\,H_2SO_4$$

* Der Apparat Fig. 69 kann auch zur Darstellung des Hydriumsulfits dienen. Man muss dann aber die Flasche in eine Kältemischung stellen.

Aehnlich ist das Verhalten gegen Hydriumchlorat. (Aber Hydriumchloret wird nicht dadurch zersetzt). Es ist daher das Schwefeldioxyd ein allgemeines Desoxydationsmittel und findet in dieser Eigenschaft in den Laboratorien sehr häufige und wichtige Anwendungen.

Wirkt das Schwefeldioxyd auf in Wasser gelöste oder darin aufgeschwemmte Oxüre ein, so entstehen die entsprechenden Sulfite: Natrium-Hydriumoxür und Schwefeldioxyd giebt Natrium-Hydriumsulfit. $Na\,H, O$ u. $S\,O_2$ giebt $Na\,H, S\,O_3$; Zinkoxür und Schwefeldioxyd giebt Zinksulfit: $Zn_2\,O$ u. $S\,O_2$ giebt $Zn_2\,S\,O_3$. Lässt man auf 1 Mgt. Natrium-Hydriumsulfit noch 1 Mgt. Natrium-Hydriumoxür einwirken, so entsteht unter Wasserbildung Natriumsulfit: $Na\,H, S\,O_3$ u. $Na\,H, O$ giebt H_2O u. $Na_2\,S\,O_3$. Die Sulfite werden durch Hitze zersetzt und zwar zerfallen sie entweder in Oxüre und Schwefeldioxyd oder in Sulfüre und Sulfate: $M_2\,S\,O_3$ giebt $Me_2\,O$ u. $S\,O_2$ oder 4 $Me_2\,S\,O_3$ giebt $Me_2\,S$ u. 3 $Me_2\,S\,O_4$, indem nämlich in dem letzten Fall die 3 Mgte. Oxygen, welche bei der Zersetzung von 1 Mgt. des Sulfits frei werden, 3 weitere Mgte. Sulfit in Sulfat überführen.

In wässriger Lösung gehen die Sulfite unter dem Einfluss der Luft in Sulfate über: $Me_2\,S\,O_3$ u. O giebt $Me_2\,S\,O_4$.

Ganz ähnlich wie diese Salze noch 1 Mgt. Oxygen aufnehmen, vereinigen sie sich unter gewissen Bedingungen noch mit 1 Mgt. Schwefel, wodurch den Sulfaten analoge Verbindungen entstehen, in welchen 1 Mgt. Schwefel die Function von 1 Mgt. Oxygen übernommen hat: $Me_2\,S\,O_3$ u. S giebt $Me_2\,S\,(O_3\,S)$. Auf diese Verbindungen werden wir aber erst später bei der speciellen Beschreibung der in ihnen enthaltenen Metalle näher eingehen.

Durch die Einwirkung von Chlor, Brom und Iod werden die Sulfite unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Hydriumsalze in Sulfate übergeführt: $Me_2\,S\,O_3$ u. 2 Cl u. H_2O giebt $Me_2\,S\,O_4$ u. 2 H Cl.

Man kann sich auch hier vorstellen, dass wie von den Sulfiten 1 Mgt. des diodigen Oxygens oder Schwefels aufgenommen wird, wodurch Verbindungen der generellen Formel: $Me_2\,S\,O_4$ oder $Me_2\,S\,(O_3\,S)$ entstehen, bei der Einwirkung des monodigen Chlors etc. 2 Mgte. desselben aufgenommen werden, wodurch zunächst ein Salz von der Formel: $Me_2\,S\,(O_3\,(Cl_2))$ entstände, welches aber bei Gegenwart von Wasser im Momente seiner Entstehung sich mit 1 Mgt. Hydriumoxür in 1 Mgt. Sulfat und 2 Mgte. Hydriumchlorür umsetzte: $Me_2\,S\,(O_3\,(Cl_2))$ u. H_2O giebt $Me_2\,S\,O_4$ u. 2 H Cl. (Ausserdem lässt sich aber auch die Entstehung der Sulfate aus den Sulfiten durch die Einwirkung des Chlors bei Gegenwart des Wassers dadurch erklären, dass man annimmt, letzteres werde durch die gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Sulfit zersetzt. Wir haben oben schon gesehen, dass das Chlor unter Mitwirkung des Lichts den Chemismus zwischen Hydrium und Oxygen, wenn diese zu Wasser vereinigt sind, überwindet, und in unserm Falle hat nun der Chemismus zwischen Oxygen und dem Sulfit dieselbe Wirkung wie das Licht, indem durch ihn die Zersetzung des Hydriumoxürs durch das Chlor ermöglicht wird.)

Die Sulfite sind im Allgemeinen sehr leicht zersetzbar. Fast durch die meisten Hydriumsalze wird aus ihnen Schwefeldioxyd entwickelt, welches, wenn die Lösung etwas concentrirt ist, so dass nicht Alles gelöst bleiben kann, unter Aufbrausen als Gas entweicht. Da das Schwefeldioxyd an dem Geruche

sehr leicht zu erkennen ist, so beruht auf dem Verhalten der Sulfite gegen Hydriumsalze (Säuren) im Allgemeinen die Erkennung der Sulfite bei analytischen Untersuchungen. Es ist auch hier anzunehmen, dass, wenn ein Sulfit mit einem Hydriumsalz versetzt wird, zunächst das entsprechende Metallsalz und Hydriumsulfit entstehe, welches letztere aber, wie oben angegeben, sogleich in Hydriumoxür und Schwefeldioxyd zerfällt: $Me_2 S O_3$ u. $2 H Cl$ giebt $2 Me Cl$, $H_2 O$ u. $S O_2$.

Einige der löslichen Sulfite sind für das Laboratorium von Wichtigkeit.

Verhalten des Schwefeldioxyds gegen die Sulfüre.

Von der Einwirkung des Schwefeldioxyds auf die einzelnen Sulfüre wird bei der speciellen Beschreibung der letztern die Rede sein; hier werden wir nur auf das Verhalten gegen das Hydriumsulfür etwas näher eingehen.

Kommt Hydriumsulfür mit Schwefeldioxyd in Berührung, so erfolgt eine tiefgreifende Umsetzung. Es bildet sich unter Abscheidung von Schwefel Hydriumoxür: $S O_2$ u. $2 H_2 S$ giebt $2 H_2 O$ u. $3 S$. Diese interessante Reaction lässt sich recht gut mittelst des Figur 70 abgebildeten Apparats veranschau-

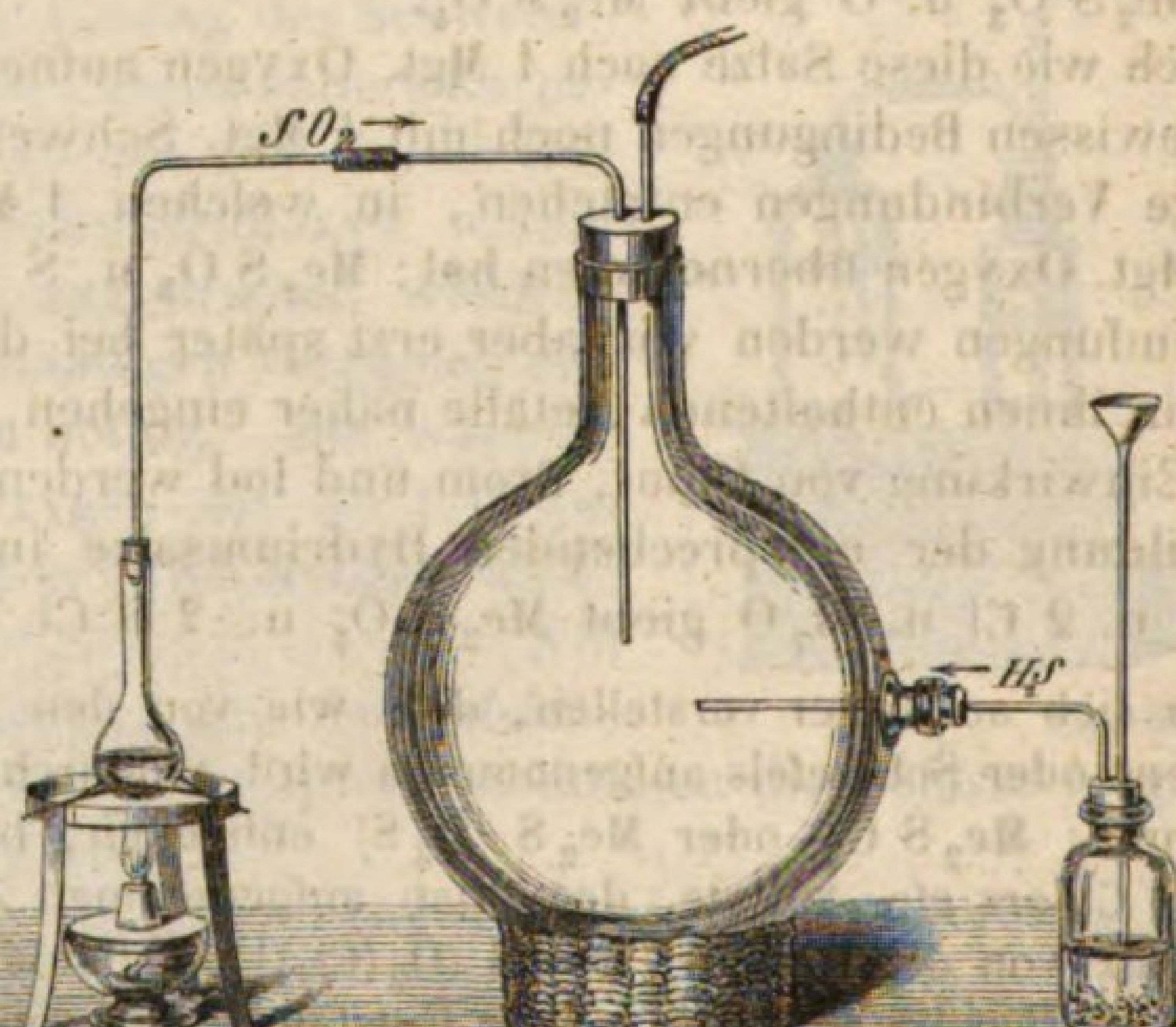


Fig. 70.

lichen. In der Gasentwicklungsflasche entwickelt man das Hydriumsulfürgas; in dem Kölbchen auf dem Dreifuss befindet sich Kupferblech und conc. Schwefelsäure, aus welcher durch Erhitzen Schwefeldioxydgas entwickelt wird. Beide Gase lässt man dann in einem geräumigen Kolben zusammentreten. Es beginnt sogleich die Reaction und in kurzer Zeit hat sich die innere Wandung des Kolbens mit intensiv gelbgefärbtem Schwefel überzogen.*

* Dieser Schwefel muss ein Gemenge von sogenanntem elektropositiven und elektronegativen Schwefel sein; denn im Hydriumsulfür ist er als elektronegativer, im Schwefeldioxyd als elektropositiver Bestandtheil enthalten. In der That hat er auch ganz merkwürdige Eigenschaften, indem er wochenlang zähe und elastisch bleibt. Die Reaction ist überhaupt nicht ganz so einfach, wie sie obiges Schema giebt; denn wird der zähe Schwefel nur schwach erwärmt, so entwickelt sich sehr viel Schwefeldioxyd; also scheint wenigstens noch eine andere Verbindung dem Schwefel beigemengt zu sein.

(Nach dieser Reaction ist Schwefeldioxyd ein ausgezeichnetes Mittel, um mit Hydriumsulfür verunreinigte Luft davon zu reinigen, indem man in einem solchen Raum nur etwas Schwefel zu verbrennen hat).

Ganz ähnlich wie die Gase verhalten sich die wässerigen Lösungen dieser beiden Stoffe. Es scheidet sich hier der Schwefel als weisser Niederschlag aus, im Wasser bleibt eine Verbindung gelöst, deren Zusammensetzung jedoch noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Wir werden auf diese Verbindung bei der Betrachtung der schwefelhaltigen Bariumsalze zurückkommen.

Verhalten des Schwefeldioxyds gegen die elektropositiven Elemente.

Hydrium und Schwefeldioxyd reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander, wird aber das Gasgemenge durch eine glühende Röhre geleitet, so bildet sich Hydriumoxür, und Schwefel wird als solcher abgeschieden: 4 H u. SO_2 giebt 2 H_2O u. S. Ganz ähnlich ist das Verhalten des Schwefeldioxyds gegen die meisten übrigen Metalle, nur dass dort der Schwefel nicht frei auftritt, sondern sich mit einem Theil des Metalls zu Schwefelmetall vereinigt.

Etwas verwickelter ist die Einwirkung des Schwefeldioxyds auf die elektropositiven Metalle bei Gegenwart von Wasser. Wir werden in diesem Falle die wässerige Lösung des Schwefeldioxyds als Hydriumsulfit betrachten und als Beispiel das Verhalten derselben gegen Zink wählen. Zunächst wird sich, wie bei der Einwirkung der elektropositiven Metalle auf die Hydriumsalze überhaupt unter Abscheidung des Hydriums Zinksulfit bilden: H_2SO_3 u. 2 Zn giebt Zn_2SO_3 u. 2 H. Das Hydrium wird aber in diesem Falle nicht als solches frei, sondern wirkt auf einen andern Antheil des Hydriumsulfits reducirend, indem unter Ausscheidung von Schwefel Hydriumoxür entsteht: 4 H u. H_2SO_3 giebt 3 H_2O u. S; aber auch der Schwefel tritt nicht als solcher auf, sondern vereinigt sich mit dem zuerst entstandenen Zinksulfit zu einem dem Zinksulfat analogen Salz, in welchem 1 Mgt. Oxygen durch 1 Mgt. Schwefel vertreten ist: Zn_2SO_3 u. S giebt $Zn_2S\,(O_3S)$.

Verhalten des Schwefeldioxyds gegen die elektronegativen Elemente, insbesondere gegen Oxygen.

Das Verhalten des Schwefeldioxyds zu den Monoden ist noch nicht näher untersucht. Unter den gewöhnlichen Verhältnissen scheint keine Reaction stattzufinden. Wie sich die Stoffe zu einander bei Gegenwart von Wasser verhalten, wurde schon oben erwähnt. Wir gehen daher gleich zum Verhalten des Schwefeldioxyds gegen Oxygen über.

Schwefeltrioxyd: SO_3; Syn. Schwefelsäureanhydrid, wasserfreie Schwefelsäure: [SO_3]. In trocknem Zustand, d. h. als Gase, wirken das Schwefeldioxyd und das Oxygen nicht auf einander ein; kommt aber das Gasgemenge bei etwas erhöhter Temperatur mit gewissen Körpern, worunter Platin der geeignetste ist, in Berührung, so vereinigen sich beide Stoffe

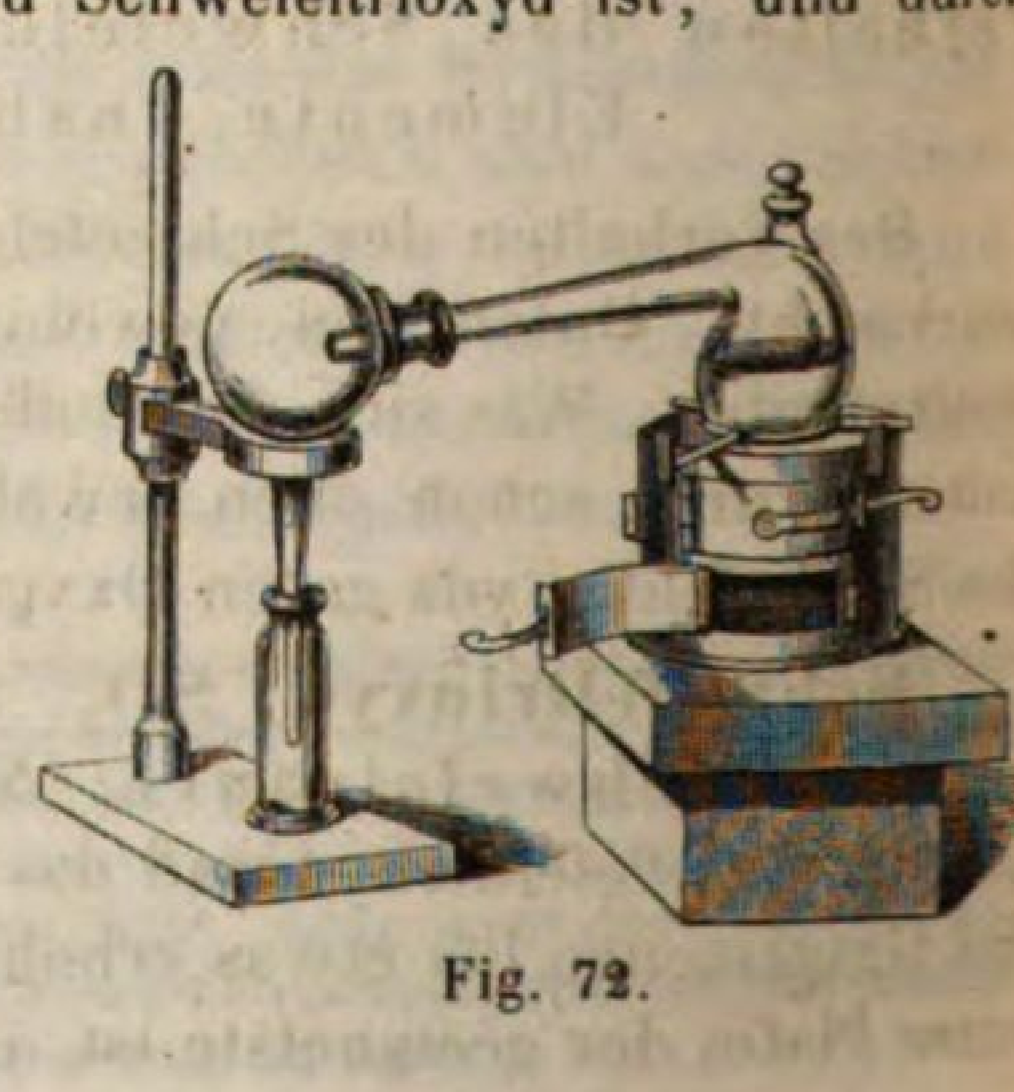
direct mit einander, und zwar verbinden sich 2 Volume oder 1 Mgt. Schwefeldioxyd genau mit 1 Vol. oder 1 Mgt. Oxygen zu 2 Vol. oder 1 Mgt. Schwefeltrioxydgas. Zur Veranschaulichung dieses höchst interessanten Processes dient der Figur 71 abgebildete Apparat.



Fig. 71.

Die im *Liebig*'schen Ofen liegende Glasröhre ist theilweise mit Platinschwamm gefüllt, welcher durch einige brennende Kohlen bis nahe zum Glühen erhitzt wird. Hat man eine grössere Quecksilberwanne zur Verfügung, so füllt man in ihr eine mit einem Hahn versehene Glocke mit einem Gemenge aus 2 Vol. Schwefeldioxydgas und 1 Vol. Oxygengas, verbindet den Hahn durch eine Kautschuckröhre mit der den Platinschwamm enthaltenden Glasröhre, und treibt das Gasgemenge durch langsames Senken der Glocke über den Platinschwamm — oder man leitet, wie diess die Figur zeigt, das Schwefeldioxyd und das Oxygen für sich in den bis zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Cylinder, und lässt die Gase sich erst in dem leeren Raum desselben mengen, von wo aus sie dann durch ein Kautschuckrohr zu dem Platinschwamm gelangen. (Die Schwefelsäure des Cylinders dient zum vollständigen Entwässern der Gase, auch lässt sich nach dem Durchschlagen der Gasblasen die Mengung ungefähr reguliren). So wie das Gasgemenge mit dem Platin in Berührung kommt, findet die Bildung von Schwefeltrioxyd statt. Dasselbe entweicht gasförmig und bildet an der Luft, indem es sich mit dem Wasser derselben zu tropfbarflüssigem Hydriumsulfat vereinigt, starke weisse Nebel. Legt man an das offene Ende der Glasröhre ein Kölbchen vor und sorgt für Abkühlung, so condensirt sich in dem Kölbchen ein Theil des Schwefeltrioxyds zu einer ölartigen Flüssigkeit.

Darstellung. So einfach auch die so eben besprochene Bildung des Schwefeltrioxyds ist, so ist sie doch nicht zur Darstellung grösserer Mengen dieses interessanten Körpers geeignet. Das geeignetste Material zur Darstellung ist das sogenannte Nordhäuser Vitriolöl, welches im Wesentlichen ein Gemenge von Hydriumsulfat (gewöhnlicher Schwefelsäure) und Schwefeltrioxyd ist, und durch Erwärmen das letztere in Gasform ausgiebt. Man bedient sich dazu eines Apparats, wie ihn ungefähr Figur 72 zeigt. In der tubulirten Retorte befindet sich das Nordhäuser Vitriolöl. Die Destillation beginnt schon bei gelindem Erwärmen. Die Dämpfe des Schwefeltrioxyds condensiren sich theilweise schon im Retortenhals und, wenn man nicht zu stark feuert, fast vollständig in der kugelförmigen Vorlage, aus welcher dann das Schwefeltrioxyd als ölige Flüssigkeit in das untergestellte Cylinderchen gelangt. Nach einiger Zeit erstarrt sie zu einer asbestar-


Fig. 72.

tigen Masse. (Das Cylinderchen muss durch einen Glasstöpsel verschliessbar sein).

Das Schwefeltrioxyd findet zuweilen in den Laboratorien Anwendung.

Physk. Eigenschaften. Unter 25° ist das Schwefeltrioxyd starr und bildet sehr schöne seidenglänzende zähe Krystallnadeln, * sein spec. Gew. ist 1,97. — Ueber 25° ist das Trioxyd eine ölartige schwere Flüssigkeit, welche schon unter ihrem Siedepunkt stark verdampft und dabei dicke weisse Nebel von Hydriumsulfat bildet. (Diese Eigenschaft kommt auch schon dem starren Oxyde zu). Bei 35° beginnt es zu sieden und bildet ein farbloses Gas. Dichte = 40. Durch den directen Versuch wurde sie als 43,4 (auf Luft = 1 bezogen als 3,00) gefunden. Wie oben hervorgehoben, entsteht das Schwefeltrioxydgas durch Vereinigung von 2 Vol. Schwefeldioxyd = 64 und 1 Vol. Oxygen = 16 und diese 3 Volume Gas sind daher auf 2 Volume condensirt; denn $\frac{64+16}{2}=40$; es entspricht also, wie es unser Gesetz verlangt, 1 Mischungsgewicht des Schwefeltrioxyds 2 Volumen seines Gases. Physik. Eigenschaften.

Das Schwefeltrioxyd wird durch den elektrischen Strom nicht zersetzt. Wird das Gas des Schwefeltrioxyds durch eine starkglühende Röhre geleitet, so zerfällt es in 2 Vol. Schwefeldioxyd von 1 Vol. Oxygen. (Es mag hier noch bemerkt werden, dass sich in dem Schwefeltrioxyd der Schwefel mit blauer Farbe auflöst).

Chem. Eigenschaften. Das Schwefeltrioxyd vereinigt sich mit den meisten Oxüren direct, und unter gewissen Bedingungen ist die Vereinigung von einer Feuererscheinung begleitet. Die enstandenen Verbindungen enthalten auf 1 Mgt. Schwefel stets 2 Mgte. Metall und 4 Mgte. Oxygen, weshalb sie die generelle Formel: MeMe′, SO_4 erhalten. Sie bilden eine ausgezeichnete Gruppe von Salzen, welche wir Sulfate nennen werden. Die Sulfate sind demnach dadurch charakterisirt, dass sie auf 2 Mgte. Metall 1 Mgt. Schwefel und 4 Mgte. Oxygen enthalten. Chem. Eigenschaften. Sulfate.

Wir sahen oben, dass man in den Monodiodsalzen das Monod mit den Dioden zusammengenommen, dem Metall gegenüber als polar annehmen kann, ähnlich wie in den Chlorüren das Chlor dem Metall gegenübersteht. Ebenso können wir in den Sulfiten, Me_2SO_3, und Sulfaten, Me_2SO_4, den Schwefel und das Oxygen zusammengenommen, wie das Oxygen in den Oxüren, als dem Metall polar gegenüberstehend betrachten; und wie wir nun die Chlorite: $MeClO_2$, Chlorate: $MeClO_3$, Iodate: $MeIO_3$ etc., weil sie Monode und Diode zugleich enthalten, Monodiodsalze nannten, so werden wir die Sulfate und Sulfite etc., da sie zwei verschiedene Diode enthalten, Didiodsalze nennen. Didiodsalze.

* Am besten lassen sich die Krystalle in zugeschmolzenen Glasgefässen aufbewahren. Um sie in ein Glasgefäss einzuschmelzen, verfährt man auf folgende Weise. Der Hals einer Kochflasche wird durch Ausziehen verengert. Nachdem die Flasche gut getrocknet und wieder erkaltet ist, bringt man in dieselbe das Schwefeltrioxyd in flüssiger Form und verschliesst nun, indem man den Bauch des Kölbchens mit einem feuchten kalten Tuch umwickelt, den Hals durch Ausziehen und Abschmelzen vollständig. Erwärmt man nun das Schwefeltrioxyd etwas, so dass es theilweise in Gas übergeht und lässt dann wieder erkalten, so bilden sich an der Wandung sehr schöne Krystallnadeln von Schwefeltrioxyd.

In den Sulfiten, $Me_2 SO_3$, hat das Schwefeltrioxyd offenbar dieselbe Function wie das Chlor in den Chlorüren oder das Oxygen in den Oxüren und es muss daher angenommen werden, dass in den Sulfaten das 1 Mgt. Schwefel und die 4 Mgte. Oxygen als Schwefeltetroxyd dieselbe Function haben, welche das Schwefeltrioxyd in den Sulfiten hat. Das Schwefeltetroxyd, SO_4, ist nur hypothetisch, es lässt sich weder direct darstellen, noch aus den Sulfaten als Ganzes abscheiden. Es kann angenommen werden, dass die Sulfate durch Elektrolyse zunächst in Metall und Schwefeltetroxyd zerlegt werden; allein, da letzteres für sich nicht bestehen kann, so zerfällt es im Momente seines Auftretens in Schwefeltrioxyd und Oxygen. Unterwirft man daher ein in Wasser gelöstes Sulfat der Elektrolyse, so scheidet sich an der Anode zunächst Schwefeltrioxyd und Oxygen aus, von diesen entweicht aber nur das Oxygen, da sich das Schwefeltrioxyd sogleich mit Hydriumoxür zu Hydriumsulfat vereinigt. — Lassen wir dagegen auf Natriumsulfit einen elektrischen Strom einwirken, so entweicht an der Anode kein Oxygen, sondern statt dessen tritt Schwefeldioxyd auf. Das Natriumsulfit wird nämlich zunächst in Natrium und Schwefeltrioxyd, welches letztere an die Anode geht, zerlegt; hier vereinigt es sich aber sogleich mit Hydriumoxür zu Hydriumsulfat, welches dann auf das die Anode umgebende Natriumsulfit zersetzend wirkt, wodurch Natriumsulfat und Hydriumsulfit entsteht; da aber dieses letztere bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestehen kann, so zerfällt es seinerseits wieder in Schwefeldioxyd und Oxygen.* — Wenn wir in diesen Fällen von einem polaren Gegensatz der Bestandtheile der Salze sprechen, so beziehen wir diess weniger auf die Materie derselben, als auf ihre Entstehung; denn, da wir bei der Vereinigung vollständige Durchdringung annehmen, so kann, nachdem dieselbe stattgefunden hat, strenggenommen von einem Gegensatz der Bestandtheile nicht mehr die Rede sein.

Wenn wir die Monodiodsalze mit den Didiodsalzen vergleichen, so giebt sich eine wesentliche Verschiedenheit beider Gruppen zu erkennen. Wählen wir dazu als Beispiele die Reihe der chlorhaltigen Monodiodsalze, so ergeben sich bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Chlorüre und Sulfüre folgende zwei Reihen:

Chlorür	$Me Cl$	Sulfür	$Me_2 S$
Chlorot	$Me Cl O$	—	$Me_2 S O$?
Chlorit	$Me Cl O_2$	—	$Me_2 S O_2$?
Chlorat	$Me Cl O_3$	Sulfit	$Me_2 S O_3$
Chloret	$Me Cl O_4$	Sulfat	$Me_2 S O_4$.

Wir sehen hieraus, dass beide Reihen vollkommen analog sind, nur dass in der Reihe der schwefelhaltigen Salze die dem Chlorot und Chlorit entsprechenden Glieder gegenwärtig noch fehlen, deren Existenz aber in hohem Grade wahrscheinlich ist; nur werden sie, ähnlich wie die ihnen entsprechenden chlorhaltigen Salze, von sehr geringer Beständigkeit sein. — Wir nehmen, wie

* Das Schwefeldioxyd tritt nicht gleich Anfangs auf, da sich zuerst Natrium-Hydriumsulfit bildet: $Na_2 SO_3$, $H_2 O$ u. SO_2 giebt 2 $Na H$, SO_3.

oben erörtert, an, dass in den Monodiodsalzen dem Monod im Vergleich zum Oxygen eine elektropositive Function zukomme, und ähnlich betrachten wir in den schwefelhaltigen Didiodsalzen den Schwefel als dem Oxygen elektropositiv gegenüberstehend. Der Hauptunterschied der beiden Salzreihen ist demnach der, dass in den Monodiodsalzen auf 1 Mgt. des Monods nur 1 Mgt. Metall enthalten ist, während in den Didiodsalzen auf 1 Mgt. des elektropositivern Diods 2 Mgte. Metall enthalten sind, und wir können daher ganz allgemein alle diejenigen Salze, **welche nach ihrer Polarformel nur 1 Mgt. Metall enthalten, als Monodsalze, dagegen diejenigen, welche 2 Mgte. Metall enthalten, als Diodsalze bezeichnen.** Die Sulfate und Sulfite wären demnach die Diodsalze des Schwefels und ihre allgemeinsten Formeln wären demnach $Me_n\,Me'_{2-n}, SO_4$ u. $Me_n\,Me'_{2-n}, SO_3$, wobei nur verlangt wird, dass $n < 2$ oder höchstens $n = 2$ ist. Ist $n = 1$, so erhalten wir z. B. für das Sulfat: $Me_1\,Me_1', SO_4$; $n = 0$ giebt: Me'_2SO_4; $n = \frac{1}{2}$ giebt: $Me_{1/2}\,Me'_{3/2}, SO_4$ und ist $n = 2$, so geht die generelle Formel in: Me_2SO_4 über. Monodsalze. Diodsalze.

Die Entstehung der Sulfate aus den Oxüren und dem Schwefeltrioxyd ist für den Charakter derselben ganz unwesentlich, und sie kommt auch in der nur That in höchst seltenen Fällen vor, eigentlich nur dann, wenn man die Möglichkeit dieser Bildungsweise demonstriren will. Als Beispiele anderer Entstehungsweisen der Sulfate mögen folgende dienen:

Entstehung durch directe Verbindung von Oxygen mit den entsprechenden Sulfüren:

$$Me_2S \text{ u. } 4\,O \text{ giebt } Me_2SO_4;$$

durch Vereinigung von Oxygen mit Sulfiten:

$$Me_2SO_3 \text{ u. } 1\,O \text{ giebt } Me_2SO_4;$$

durch Vereinigung von Metallmonoxyd und Schwefeldioxyd:

$$2\,MeO \text{ u. } SO_2 \text{ giebt } Me_2SO_4.$$

Verhalten der Sulfate gegen die Wärme. Die Sulfate sind, mit Ausnahme des Hydriumsulfats, nicht flüchtig. Die meisten werden durch Hitze zersetzt, nur die der elektropositivsten Metalle sind feuerbeständig. Einige, wie z. B. Natriumsulfat, sind in der Hitze schmelzbar. Die durch Hitze zersetzbaren zerfallen in der Regel in Oxüre, Schwefeltrioxyd und Oxygen. (Auf der Zersetzung der Sulfate in Oxüre, Oxygen und Schwefeltrioxyd beruht eine Methode zur Darstellung des letzteren. Weiter unten werden wir auf diesen wichtigen Process näher eingehen).

Verhalten gegen den elektrischen Strom. In starrem Zustand sind die Sulfate Nichtleiter der Elektricität. In geschmolzenem Zustand oder in wässeriger Lösung werden sie dagegen durch den elektrischen Strom zersetzt. An die Anode geht das Schwefeltetroxyd, welches aber sogleich in Schwefeltrioxyd und Oxygen zerfällt; an der Kathode dagegen tritt das Metall auf, welches aber, wenn die Sulfate in geschmolzenem Zustand der Elektrolyse unterworfen werden, auf das Sulfat selbst zersetzend einwirkt, einen Theil desselben in Sulfür verwandelt und sich selbst höher oxydirt. Elektrolyse der Sulfate.

Unterwirft man aber durch Wasser verflüssigte Sulfate der Elektrolyse, so dass dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen kann, so findet keine derartige Nebenreaction statt, wodurch die Einfachheit des elek-

trolytischen Processes gestört wird. An der Anode tritt das Schwefeltetroxyd auf, welches auch hier in Trioxyd und Oxygen zerfällt; aber nur letzteres entweicht in freiem Zustand, da sich das Trioxyd sogleich mit dem als Lösungsmittel dienenden Hydriumoxür zu Hydriumsulfat vereinigt, welches dann die Anode umgiebt, * während sich an der Kathode das Metall abscheidet. Gehört das Metall aber zu den elektropositiven, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser zersetzen, so tritt dasselbe sogleich mit 1 Mgt. Wasser in Wechselwirkung, wodurch unter Entwicklung von Hydriumgas das entsprechende Metallhydrat entsteht. Es hängt also in diesem Falle das Auftreten des Hydriums, so wie die Bildung des Hydrats an der Kathode durchaus nicht direct mit der Elektrolyse zusammen, sondern ist bloss eine Folge der speciellen Natur des isolirten Metalls. — Durch die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat sich eine ganz falsche Ansicht über das Wesen der Salze in die Theorie der Chemie eingeschlichen. Wir werden weiter unten näher darauf eingehen.

Zersetzung der Sulfate durch die Wechselwirkung mit andern Stoffen. Werden Sulfate mit leicht oxydirbaren Körpern erhitzt, z. B. mit einem der elektropositiven Metalle, Kohle etc., so werden sie sämmtlich zersetzt. Meistens bilden sich neben andern Oxydationsproducten die den Metallen entsprechenden Sulfüre: $Na_2 SO_4$ u. 2 C giebt $Na_2 S$ u. 2 CO_2 oder $Na_2 SO_4$ u. 8 H giebt $Na_2 S$ u. 4 $H_2 O$. (Auf dem Verhalten der Sulfate besonders gegen Kohle beruht bei analytischen Untersuchungen eine Methode zur Erkennung der Gegenwart von Sulfaten. Dasselbe Verhalten zeigen die Sulfite, da sie ohnedem beim Erhitzen in Sulfüre und Sulfate zerfallen).

Die meisten Sulfate sind in Wasser löslich. Lässt man auf die wässerige Lösung gewisser Sulfate gewisse Oxüre einwirken, so entsteht oft einfacher Austausch der Metalle; so giebt z.B. Kupferoxyd und Hydriumsulfat, Hydriumoxür und Kupfersulfat: $Cu_2 O$ u. $H_2 SO_4$ giebt $H_2 O$ u. $Cu_2 SO_4$. Das Kupfersulfat und Natrium-Hydriumoxür giebt Natriumsulfat und Kupfer-Hydriumoxür: $Cu_2 SO_4$ u. 2 Na H, O giebt $Na_2 SO_4$ u. 2 Cu H, O.

Von den in Wasser schwer löslichen oder unlöslichen Sulfaten sind die wichtigsten das Calcium-, Blei- und vor allen das Bariumsulfat. Dieses letztere ist in Wasser so gut wie vollkommen unlöslich. Wird die Lösung irgend eines Sulfats mit einem löslichen Bariumsalz versetzt, so bildet sich unter allen Umständen ein weisser Niederschlag von Bariumsulfat; so giebt z. B. die Lösung des Kupfersulfats mit Bariumchlorür unlösliches Bariumsulfat und leicht lösliches Kupferchlorür: $Cu_2 SO_4$ u. 2 Ba Cl giebt 2 Cu Cl u. $Ba_2 SO_4$.

Das Bariumsulfat ist von allen übrigen unlöslichen Bariumsalzen dadurch ausgezeichnet, dass es von Hydriumsalzen (Säuren) nicht zersetzt wird, während sich die übrigen mit den Hydriumsalzen in lösliche Bariumsalze umsetzen. Giebt man also bei analytischen Untersuchungen in eine Lösung, welche man auf Sulfate untersuchen will, die Lösung eines Bariumsalzes, und

* Man kann diess leicht durch den Versuch darthun. Man füllt eine U-förmige Röhre mit der blauen Lösung von Kupfersulfat an und unterwirft das Salz der Elektrolyse. Nach einiger Zeit ist das die Anode umgebende Kupfersulfat vollständig durch die farblose Lösung des entsandenen Hydriumsulfats ersetzt, welches sich leicht als solches nachweisen lässt.

erhält man dadurch einen weissen Niederschlag, der bei Zugabe eines Hydriumsalzes, z. B. Hydriumnitrat oder Hydriumchlorür, nicht wieder (durch Umsetzung) in Auflösung gebracht werden kann, so ist dadurch mit Sicherheit die Gegenwart eines Sulfats nachgewiesen. Diese Reaction ist für die Analyse von grosser Wichtigkeit, indem auf ihr fast ausschliesslich der Nachweis der Sulfate beruht.

Die Sulfate kommen in der Natur sehr häufig vor, und manche sind für die Technik von grosser Wichtigkeit. Das verbreitetste unter allen ist das Calciumsulfat, der gewöhnliche Gyps, welcher als solcher in mächtigen Lagern auftritt.

Wir werden hier nur auf das Hydriumsulfat näher eingehen. Die Sulfate der übrigen Metalle werden bei der speciellen Betrachtung der letztern ihre Stelle finden.

Hydriumsulfat: H_2SO_4; Schwefelsäurehydrat: $[SO_3, HO]$. Syn. Acidum sulfuricum, Vitriolöl, englische Schwefelsäure, einfach gewässerte Schwefelsäure, gewöhnlich nur Schwefelsäure genannt.

Das Hydriumsulfat entsteht ausser durch directe Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit Hydriumoxür durch gleichzeitiges Zusammentreffen von Hydriumoxür, Schwefeldioxyd und Oxygen oder, was ebensoviel ist, durch Oxydation des Hydriumsulfits: H_2SO_3 u. O giebt H_2SO_4; so wie durch directe Vereinigung von Schwefeldioxyd und Hydriummonoxyd: SO_2 u. $2\,H_2O$ giebt H_2SO_4.

Wird Schwefeltrioxyd * in Wasser geworfen, so geht die Bildung von Sulfat unter heftigem Zischen vor sich, wie wenn stark glühendes Eisen mit Wasser in Berührung kommt. Mischt man unter besonderer Vorsicht ungefähr 1 Gwth. Wasser mit 5 Gwthn. Schwefeltrioxyd (1 Mgt. des erstern mit 1 Mgt. des letztern), so geht die Vereinigung unter Lichtentwicklung, welche von einer Explosion begleitet ist, indem durch die Reactionshitze das entstandene Hydriumsulfat momentan in Gas verwandelt wird, vor sich. Sehr schön lässt sich die energische Reaction, welche durch die Berührung von Schwefeltrioxyd und Hydriumoxür eintritt, durch folgenden Versuch veranschaulichen. Man füllt einen grossen Glascylinder (Figur 73) ungefähr bis zu einem Drittel mit Wasser und lässt nun in dasselbe ein Glascylinderchen fallen, welches Schwefeltrioxyd enthält. Das eindringende Wasser vereinigt sich unter starker Wärmeentwicklung mit dem Trioxyd, wodurch ein anderer Antheil Wasser in Dampf verwandelt wird, welcher unter starkem Geräusch, Stossen und Sprudeln entweicht. Indem von Neuem Wasser eindringt, wiederholt sich die Reaction, und der stürmische Process dauert daher so lange, als noch Trioxyd vorhanden ist. ** Das entstandene Hydriumsulfat löst

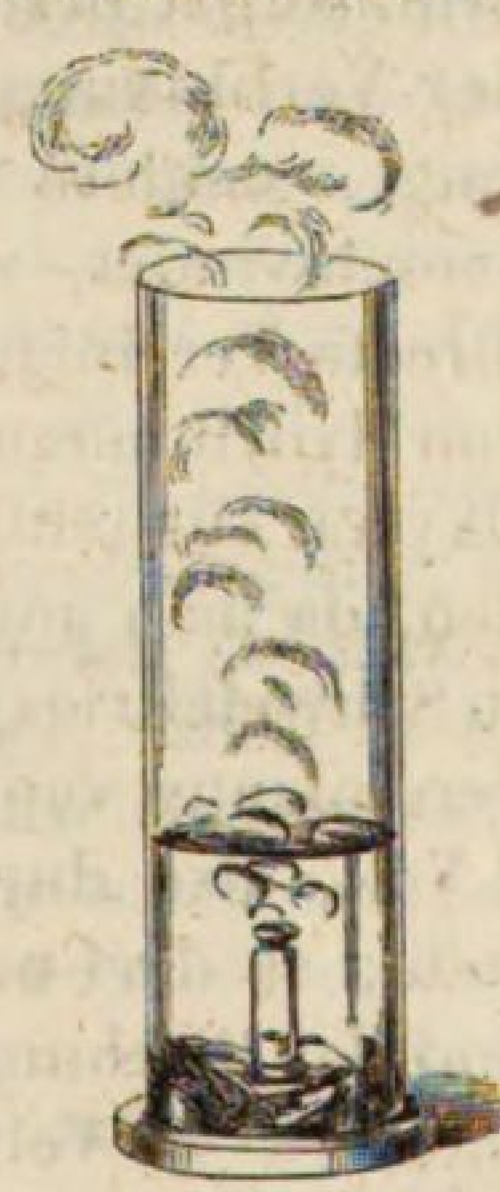


Fig. 73.

* Ungefähr 1 bis 2 Grm.

** Das Glascylinderchen muss aus starkem Glase sein und ist höchstens 10 C. M. hoch. Man bringt auf den Boden des grossen Cylinders einen Schwamm oder ein dick zusammengefaltetes Tuch, weil sonst das Cylinderchen unvermeidlich zerstossen werden würde; aber auch bei dieser Vorsicht wird das Cylinderchen sehr häufig zerbrochen.

sich im überschüssigen Wasser auf. — Wird eine solche Lösung des Hydriumsulfats hinreichend erhitzt, so beginnt sie zu sieden, aber zunächst entweicht nur Wasser. Der Siedepunkt steigt dabei beständig, bis er bei 326° constant wird. Es ist nun alles Wasser entwichen, und das nun auftretende Gas ist reines Hydriumsulfat.

Darstellung. Die Darstellung des Hydriumsulfats im Grossen beruht jedoch auf keinem der oben erwähnten Processe; sie hat aber insofern mit einem derselben Aehnlichkeit, als sie auf einer Oxydation des Schwefeldioxyds bei Gegenwart von Wasser beruht. Wir können jedoch hier noch nicht näher auf diesen Process eingehen, weil zum Verständniss desselben die Bekanntschaft mit dem Verhalten des Oxygens gegen Stickstoff unerlässlich ist. Bei der Betrachtung der Oxyde des Stickstoffs werden wir auf diesen Process zurückkommen und ihn ausführlich besprechen. Hier nur so viel, dass die Darstellung des Hydriumsulfats nach diesem Process zuerst in England befolgt wurde. Aus diesem Grunde wird das nach dieser Methode erzeugte Hydriumsulfat häufig auch englische Schwefelsäure genannt.

Physik. Eigenschaften.

Physik. Eigenschaften. Das Hydriumsulfat ist unter — 34° eine krystallinische farblose Masse. Ueber — 34° schmilzt es zu einer ölartigen Flüssigkeit, welcher bei gewöhnlicher Temperatur das specifische Gewicht 1,843 zukommt. (Das Hydriumsulfat ist daher fast noch einmal so schwer als ein gleiches Volum Wasser). — Ueber 326° bildet das Hydriumsulfat ein farbloses Gas, dessen Dichte 24,5 ist. Durch den directen Versuch wurde sie als 24,3 (auf atmosphärische Luft = 1 bezogen als 1,68) gefunden. Das Mischungsgewicht des Hydriumsulfats: $H_2SO_4 = 98$, entspricht dem Gewicht der 7 Volume seiner gasförmigen Bestandtheile. Da nach der durch den Versuch gefundenen Dichte des Hydriumsulfatgases 1 Volum desselben 24,3 Gewichtstheilen entspricht, so müssen die 7 Vol. Gas, aus welchen 1 Mgt. Hydriumsulfat besteht, auf 4 Volume condensirt sein, und das Mischungsgewicht der Verbindung entspricht daher nicht 2 Volumen, wie es unsere Regel verlangt, sondern 4 Volumen. — Diese Ausnahme ist jedoch nur scheinbar, sie verschwindet, wenn berücksichtigt wird, dass das Hydriumsulfat nie durch directe Vereinigung seiner Bestandtheile, sondern entweder durch Vereinigung von Hydriumoxür und Schwefeltrioxyd oder Hydriumoxür, Schwefeldioxyd und Oxygen entsteht. (Der letztere Fall kann auf den ersteren zurückgeführt werden, da man annehmen kann, dass das Schwefeldioxyd und das Oxygen zuerst zu Schwefeltrioxyd zusammentreten). — Da nun aber 1 Mgt. Hydriumsulfat durch Vereinigung von 1 Mgt. Hydriumoxür = 2 Vol. und 1 Mgt. Schwefeltrioxyd = 2 Vol., also durch Vereinigung gleicher Volume seiner Bestandtheile entsteht, so darf nach dem Condensationsgesetz keine Condensation stattfinden und das Mischungsgewicht des Hydriumsulfats muss daher 4 Volumen entsprechen. — (1 Vol. Hydriumoxürgas und 1 Vol. Schwefeltrioxydgas würden 2 Vol. Hydriumsulfatgas geben und wir hätten dafür die Formel: $HS_{1/2}O_2$ zu setzen.* Diese Formel drückt zwar die Zusammensetzung der Sulfate ebenso gut aus wie die Formel H_2SO_4, allein erstere lässt den diodigen Charakter des Salzes nicht erkennen, weshalb wir der letztern Formel den Vorzug geben).

Gasdichte und Condensationsverhältniss.

* Das Mischungsgewicht des Hydriumsulfats würde nach dieser Formel 2 Vol. Gas entsprechen.

In der Glühhitze wird das Hydriumsulfat, wie fast alle Sulfate, zersetzt. Leitet man das Gas desselben durch eine starkglühende Porzellanröhre, so zerfällt es in Hydriumoxür, Schwefeldioxyd und Oxygen.

Das Hydriumsulfat ist ein Elektrolyt. Wird es der Elektrolyse unterworfen, so tritt zunächst an der Kathode das Hydrium, an der Anode dagegen Oxygen und Schwefeltrioxyd auf; ersteres entweicht als Gas, letzteres löst sich in dem noch unzersetzten Hydriumsulfat auf. An der Kathode giebt sich aber bald eine Nebenwirkung zu erkennen, indem das Hydrium im Momente seines Auftretens, durch die bei der Elektrolyse frei werdende Wärme auf das Hydriumsulfat oder auf das ihm beigemengte Schwefeltrioxyd zersetzend einwirkt; wodurch unter Abscheidung von Schwefel Hydriumoxür gebildet wird. Der Schwefel löst sich in dem Gemenge von Hydriumsulfat und Schwefeltrioxyd mit blauer Farbe (siehe oben): 6 H u. SO_3 giebt 3 H_2O u. S.

Diese Nebenwirkung an der Kathode findet nicht statt, wenn das Hydriumsulfat mit Hydriumoxür vermengt (mit Wasser verdünnt) ist. Denn erstens wird durch die Gegenwart des Wassers die Intensität der Wärme an den Elektroden vermindert, wodurch die reducirende Wirkung des Hydriums beseitigt ist und zweitens kann sich in dem Elektrolyt kein Schwefeltrioxyd ansammeln, da sich dasselbe, sobald es sich an der Anode ausscheidet, sogleich mit dem überschüssigen Wasser vereinigt.

Es wird hier am Platze sein, auf eine ganz falsche Auffassung, welche in unserer Wissenschaft gang und gebe ist, hinzuweisen. Man sagt nämlich allgemein, dass durch Schwefelsäure das Wasser leitend gemacht werde. Unter Schwefelsäure hat man hier das Anhydrid, unser Schwefeltrioxyd im Sinn, also einen Körper, der an und für sich die Elektricität gar nicht leitet. Das Wasser betrachten wir nach Seite 19 der Einleitung ebenfalls als einen Nichtleiter, der nur in Folge der Zersetzung zum scheinbaren Leiter wird; aber auch angenommen, das Wasser leite direct, so ist es doch ein nur höchst schlechter Leiter, und es ist nicht einzusehen, wie durch Vermengen zweier Nichtleiter plötzlich ein verhältnissmässig guter Leiter entstehen soll. — Zu dem sogenannten Leitendmachen nimmt man zwar nie das Schwefelsäureanhydrid (Schwefeltrioxyd), sondern stets das Schwefelsäurehydrat (Hydriumsulfat), weil man sich in ihm, wie wir weiter unten zeigen werden, das Schwefeltrioxyd als solches vorhanden denkt. Für den Effect ist es auch in der That vollständig gleichgültig, ob man den einen oder den andern Körper anwendet, so verschieden sie auch an sich sind, da, wie wir oben gezeigt haben, das Schwefeltrioxyd, sobald es mit dem Wasser in Berührung kommt, mit einem Theil desselben Hydriumsulfat (Schwefelsäurehydrat) bildet. Schon aus diesem Grunde kann von einem Leitendmachen des Wassers durch Schwefelsäure nicht die Rede sein, da es diese Eigenschaft nur durch das zugefügte Hydriumsulfat erhalten würde. — Nun ist es aber eine Thatsache, dass das Hydriumsulfat viel leichter durch Elektricität zersetzt wird als das Hydriumoxür und eine weitere Thatsache ist, dass, wenn verschiedene Elektrolyte gemengt sind, nur der am leichtesten zerlegbare Zersetzung erleidet.* Aus diesem Grunde wird, wenn zu Wasser Hydriumsulfat gesetzt wird, durch Elektrolyse nur letzteres zersetzt und wahrscheinlich keine

* Vorausgesetzt, dass beide Elektrolyte nicht sehr ähnlich sind oder, dass der leichter zersetzbare im Verhältniss zu dem andern nicht in allzugeringer Menge vorhanden ist.

Spur Wasser; es muss daher der geringere Widerstand, welcher dem Strom durch mit Hydriumsulfat versetztes Wasser geboten wird, einzig und allein der leichteren Zersetzbarkeit des Hydriumsulfats zugeschrieben werden. Die Thatsache, dass die geringsten Mengen Hydriumsulfat durch Elektrolyse eine beliebige Menge Hydriumgas und Oxygengas liefern können, welche scheinbar von der elektrischen Zersetzung des Wassers herrühren, erklärt sich ganz einfach nach obiger Auseinandersetzung. Das an der Kathode auftretende Schwefeltrioxyd vereinigt sich sogleich wieder mit Wasser zu Hydriumsulfat, welches immer von Neuem wieder zersetzt wird. Wir haben daher in der Zersetzungszelle stets denselben Vorgang und es wird also das Wasser derselben nur indirect zersetzt und zwar dadurch, dass es zuerst in Sulfat übergeht. (Auf die Elektrolyse des Hydriumsulfats lässt sich dieselbe Betrachtung wie auf die Elektrolyse des Wassers anwenden; wir nehmen sonach an, dass auch dieses Salz, wie alle übrigen, nur durch die stattfindende Zersetzung zu einem scheinbaren Leiter wird).

Destillation des Hydriumsulfats: Die im Handel vorkommende rohe Schwefelsäure kann durch Destillation gereinigt werden; aber diese ist wegen des starken Stossens mit einiger Schwierigkeit verknüpft. Das Stossen lässt sich vermeiden, wenn man die Retorte so erhitzt, dass die Gasentwicklung nicht an der tiefsten Stelle, sondern mehr von den Seiten aus stattfindet. Diess kann dadurch bewirkt werden, dass man die Retorte, wie Figur 74 zeigt, in einem Ofen auf eine ringförmige Unterlage stellt, so dass ihr Inhalt durch die Kohlen, hauptsächlich nur von der Seite her erhitzt wird.

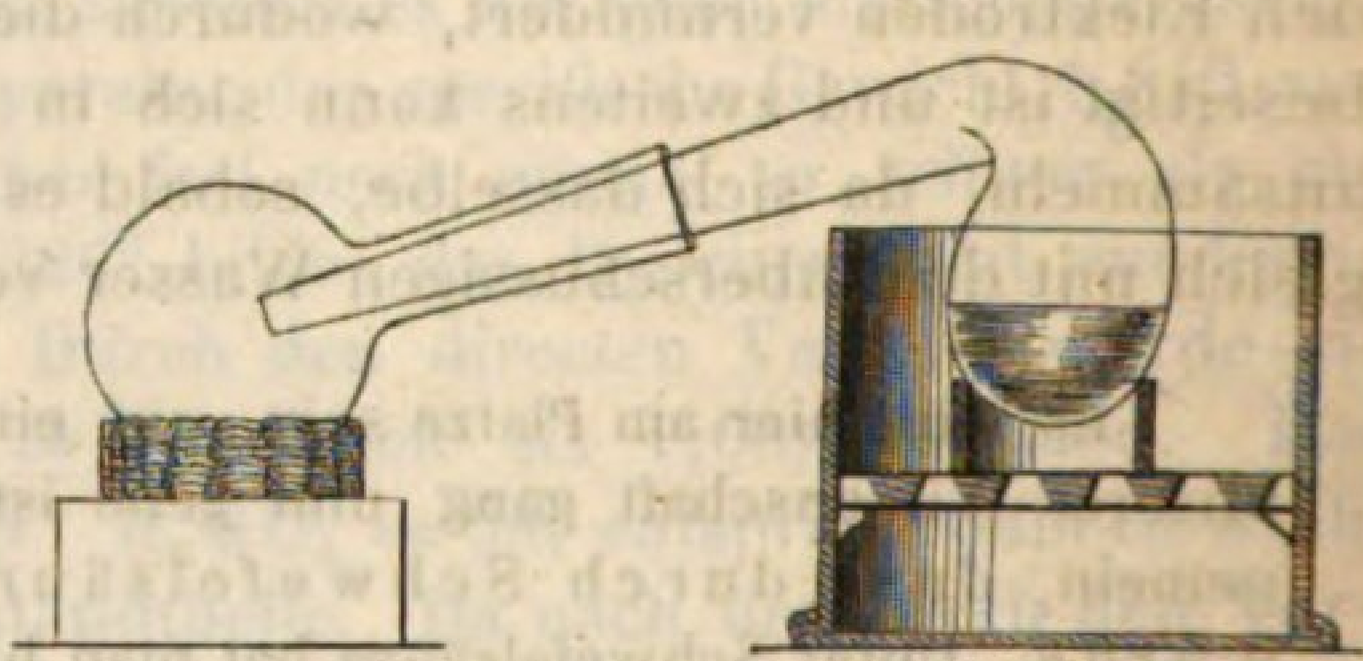


Fig. 74.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Beim Vermischen des Hydriumsulfats mit Wasser wird eine grosse Menge Wärme frei. Lässt man das Wasser unter besonderen Vorsichtsmassregeln in einem dünnen Strahl in Hydriumsulfat fliessen, so erhitzt sich unter heftigem Zischen das Gemenge so stark, dass es in's Kochen geräth. Lässt man das Wasser tropfenweise in das Hydriumsulfat fallen, so kann es vorkommen, dass durch die momentane Wärmeentwicklung ein Theil des Wassers sich in Dampf verwandelt und das Hydriumsulfat explosionsartig nach allen Seiten umherschleudert, wodurch gefährliche Verletzungen entstehen können.* Aus dieser starken Wärmeentwicklung geht hervor, dass sich die beiden Körper nicht einfach vermengen, in einander auflösen, sondern dass chemische Vereinigung stattfindet.

Wird ein Gemenge von Hydriumsulfat und Wasser, welches ungefähr 1 Mgt. Wasser auf 1 Mgt. Hydriumsulfat hält, bis gegen 0° abgekühlt, so bilden sich in demselben Krystalle des rhombischen Systems, welche sich durch Abgiessen von dem noch flüssigen Hydriumsulfat trennen lassen. Diese Krystalle

* Ist daher Wasser und Schwefelsäure zu mengen, so muss stets die Schwefelsäure in das Wasser gegossen werden, nie umgekehrt. — Man lässt, während das Wasser mit einem Glasstab umgerührt wird, die Schwefelsäure in einem dünnen Strahl langsam zufliessen. Auf diese Weise ist alle Gefahr umgangen.

schmelzen bei 8^0 und werden bei 200^0 unter Abgabe von Wasser zersetzt. Wird nun weiter erhitzt, so steigt unter fortwährender Wasserbildung die Temperatur bis auf 326^0, bei welcher Temperatur der Rückstand reines Hydriumsulfat ist. Vergleicht man die Menge des erhaltenen Wassers mit dem Rückstand, so zeigt sich, dass in den Krystallen auf 1 Mgt. Hydriumsulfat genau 1 Mgt. Hydriumoxür enthalten war, dass also ihre Zusammensetzung durch die Formel: H_4SO_5 oder $H_2SO_4 + H_2O$ gegeben ist. Wir könnten die Krystalle das Hydrat des Hydriumsulfats nennen. Die atomistische Formel der Verbindung ist: $[SO_3, 2\,HO]$, weshalb wird sie das zweite Hydrat der Schwefelsäure genannt wird.

Dieses Hydrat des Hydriumsulfats kann auch einfach dadurch erhalten werden, dass man entweder genau 1 Mgt. Hydriumsulfat mit 1 Mgt. Hydriumoxür mengt oder dass man mit mehr Wasser verdünntes Hydriumsulfat bis auf 200^0 erhitzt, wodurch alles überschüssige Wasser entfernt wird und das reine Hydrat zurückbleibt. Wird nun diese Flüssigkeit auf 4^0 abgekühlt, so erstarrt sie durch und durch zu einer krystallinischen Masse.

Wird das Hydrat: $H_2SO_4 + H_2O$ von Neuem mit Wasser gemengt, so findet abermals Erwärmung statt, und zwar so lange, bis auf 1 Mgt. des Hydrats ein zweites Mgt. Wasser kommt, so dass daraus eine Flüssigkeit resultirt, welcher die Formel: $H_2SO_4 + 2\,H_2O$ entspricht. Beim weitern Vermengen mit Wasser wird keine Wärme mehr frei, sondern es wird im Gegentheil Wärme gebunden, was sich an einer Temperaturerniedrigung des Gemenges zu erkennen giebt.

Auch das Hydriumsulfat, zu dem 2 Mgte. Wasser gefügt wurden, beginnt in der Nähe von 0^0 zu krystallisiren. Wir geben daher diesen Krystallen die Formel: H_6SO_6 oder $H_2SO_4 + 2\,H_2O$. Der Körper könnte nach dieser letzten Formel das zweite Hydrat des Hydriumsulfats genannt werden; er ist ein diodiges Salz mit 2 Mgtn. Krystallwasser. — Die atomistische Formel der Verbindung ist: $[SO_3 + 3\,HO]$ — und nachd ieser wird sie das dritte Hydrat der Schwefelsäure genannt. — Dieses Hydrat kann bis auf 170^0 erwärmt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; wird es aber weiter erhitzt, so entweicht Wasser und bei 200^0 ist der Rückstand das erste Hydrat. — Man kann daher dieses zweite Hydrat einfach dadurch erhalten, dass man Hydriumsulfat, welches mehr Wasser enthält, bis auf 170^0 erhitzt, wodurch das überschüssige Wasser entfernt wird; oder man vermengt einfach 1 Mgt. Hydriumsulfat mit 2 Mgtn. Wasser.

Ausserdem ist noch zu bemerken, dass beim Vermengen des Hydriumsulfats mit Wasser eine nicht unbedeutende Contraction stattfindet. Diese Contraction steht mit der chemischen Reaction in innigem Zusammenhang; denn sie findet nur so lange statt, als in dem Gemenge auf 1 Mgt. Hydriumsulfat noch keine 2 Mgte. Wasser enthalten sind. — Werden 98 Gwthe. Hydriumsulfat (1 Mgt.) mit 36 Gwthn. Wasser (2 Mgtn.), die vor dem Mengen zusammengenommen 100 Raumtheile betragen, vermischt, so nimmt das dadurch erhaltene Gemenge nur noch 92,14 Raumtheile ein; es hat also eine Contraction um nahezu 8 Raumtheile stattgefunden.

Durch dieses Verhalten des Hydriumsulfats gegen Wasser erklären sich nun einfach folgende Erscheinungen. — Wird 1 Gwth. Eis oder Schnee mit 4 Gwthn. Hydriumsulfat (also ungefähr mit einem Mischungsgewicht) gemengt, so wird das Eis sehr schnell flüssig. Dieser Uebergang in die flüssige Aggregatsform sollte eigentlich eine Temperaturerniedrigung zur Folge haben, allein durch die Reactionswärme steigt die Temperatur rasch bis über 100^0. — Werden ungefähr 4 Gwthe. Schnee mit 1 Gwth. Hydriumsulfat (also viel mehr als sich mit letzterem chemisch vereinigen kann) gemengt, so kann dadurch eine Temperaturerniedrigung bis zu — 20^0 erzielt werden. Es bildet sich hierbei zunächst das zweite Hydrat, wodurch zwar Wärme frei wird, allein diese Wärme wird von dem überschüssigen Schnee, indem dieser in Wasser übergeht, sogleich gebunden, kann also nicht zum Vorschein kommen, und indem sich das entstandene zweite Hydrat in diesem Wasser von 0^0 auflöst, wird noch so viel Wärme gebunden, dass dadurch die Temperatur bis auf — 20^0 sinkt. (Schnee und Hydriumsulfat sind also sehr geeignet, um Temperaturerniedrigungen zu erzeugen. — Gemenge, welche diese Wirkung haben, werden im Allgemeinen »Kältemischungen« genannt. Wir werden später noch verschiedene andere kennen lernen).

Verhalten der Salze gegen Wasser im Allgemeinen. Aehnlich wie das Hydriumsulfat verhalten sich die meisten Salze gegen Wasser. Wir haben oben Seite 62 schon gezeigt, dass sich auch das Hydriumchlorür unter starker Erhitzung mit dem Wasser vereinigt, und dass sich aus der dadurch erhaltenen Flüssigkeit bei — 30^0 das Hydriumchlorür mit Hydriumoxür verbunden in starrer Form ausscheidet. So vereinigt sich auch das Zinkchlorür und Kupfersulfat unter bedeutender Erhitzung mit Wasser, worauf sich die Salze unter Erkältung im überschüssigen Wasser auflösen. Verdampft man nun den Ueberschuss des Wassers, so kommt ein Moment, wo sich das Salz wieder auszuscheiden beginnt. Lässt man nun erkalten, so schiesst aus einer solchen Lösung in der Regel das Salz mit mehr oder weniger Wasser verbunden in Krystallen an. Dem auf diese Weise krystallisirten Zinkchlorür entspricht die Formel: $Zn\,Cl + H_2\,O$, dem Kupfersulfat: $Cu_2\,S\,O_4 + 5\,H_2\,O$. Ebenso gut aber könnte man diesen Verbindungen die Formeln: $H_2\,Zn,\,Cl\,O$ u. $H_{10}\,Cu_2,\,S\,O_9$ geben, und es ist auch in der That kein wissenschaftlicher Grund vorhanden, weshalb man dem Hydrium in diesen Verbindungen eine andere Function als dem Zink oder Kupfer, so wie dem Oxygen eine andere als dem Chlor zuzuschreiben berechtigt ist. — Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass, wenn mit andern geschmolzenen Oxüren gewisse Salze in Berührung kommen, ganz ähnliche Vorgänge und Verbindungen entstehen, wie durch die Berührung derselben mit dem geschmolzenen Hydriumoxür. Wenn sich z. B. ein Sulfat, $Me_2\,S\,O_4$, mit dem geschmolzenen Oxür $Me'_2\,O$ vereinigte und die Verbindung beim Abkühlen krystallisirt, so müsste offenbar die Formel: $Me'_{2n}\,Me_2,\,S\,O_{4+n}$ oder $Me_2\,S\,O_4 + nMe'_2\,O$ der Zusammensetzung jener Krystalle entsprechen. — Da nun aber die Salze, welche aus ihrer wässerigen Lösung mit den Bestandtheilen des Wassers vereinigt krystallisiren, schon weit unter der Temperatur, bei welcher die Salze an sich verändert werden, eine Zersetzung erleiden, wobei Wasser entweicht und das Salz zurückbleibt, so nimmt man an, dass das Wasser schon in der Verbindung als solches vorhanden war und drückt diess auch in den Formeln aus, indem man die Mischungsgewichte des Hydriumoxürs durch ein +

mit dem des Salzes verbindet $MeCl + mH_2O$; $Me_2SO_4 + nH_2O$. Das Hydriumoxür heisst dann das Krystallwasser des Salzes und je nach der Anzahl der Mischungsgewichte sagt man, ein Salz krystallisire mit 1, 2, 3 oder n Wasser, indem man sich Mischungsgewicht hinzudenkt. (Dem analog müsste das in obiger Formel: $Me_2SO_4 + nMe_2'O$ enthaltene Oxür: $Me_2'O$ Krystalloxür genannt werden). — Aber aus der Art der Zersetzung kann durchaus nicht auf das innere Wesen einer Verbindung geschlossen werden. Wollte man z. B. aus der Zersetzung der Salze auf ihre innere Natur schliessen, so müsste dem Oxygen in den Chloraten eine ganz andere Function als in den Sulfaten zugeschrieben werden; denn die Chlorate zerfallen durch Hitze ohne Ausnahme in Chlorüre und Oxygen: $MeClO_3$ giebt $MeCl$ u. $3O$, während nicht ein einziges Sulfat durch Hitze in Sulfür und Oxygen zerlegt wird. Selbst die Sulfate unter sich verhalten sich gegen Hitze verschieden; während die meisten in Oxüre und Schwefeltrioxyd oder Schwefeldioxyd und Oxygen zerfallen, erhält man aus dem Quecksilbersulfat metallisches Quecksilber, Schwefeltrioxyd und Oxygen, von welcher Zersetzung offenbar nur die speciellen Eigenschaften des Quecksilbers die Ursache sind. Und so ist auch das Austreten des Hydriumoxürs aus obigen Salzen durchaus kein Beweis, dass es schon als solches in ihnen enthalten ist. Das Entweichen des Hydriumoxürs bei der Zersetzung solcher Salze ist nur durch die specielle Eigenschaft des Hydriums bedingt, so wie das häufige Vorkommen der sogenannten krystallwasserhaltigen Verbindungen nur in den physikalischen Eigenschaften, besonders der leichten Schmelzbarkeit, des Hydriumoxürs seinen Grund hat.

Dennoch werden wir aus praktischen Gründen in den Formeln der krystallwasserhaltigen Salze die Bestandtheile des Wassers stets von denen der Salze trennen, indem durch solche Formeln der Charakter dieser Verbindundungen viel leichter erkannt werden kann. So zeigen uns die Formeln: $MeCl + nH_2O$ und $Me_2SO_4 + mH_2O$ viel deutlicher als: $H_{2n}MeClO_n$ und $H_{2m}Me_2SO_{4+m}$, dass wir es in diesen Fällen mit Chloroxüren oder Sulfaten zu thun haben, welche aus einer wässerigen Lösung krystallisirten.]

Indem wir nun zu dem Hydriumsulfat zurückkehren, können wir sein Verhalten zu Wasser in folgender Weise ausdrücken. Das Hydriumsulfat kann je nach den Umständen mit 1 oder 2 Mgtn. Wasser krystallisiren. Das mit 2 Mgtn. Wasser krystallisirte Hydriumsulfat wird bei einer Temperatur über 170^0 zersetzt, indem es das eine Mgt. Krystallwasser abgiebt. Das zweite Mgt. Wasser entweicht erst, wenn die Temperatur über 200^0 gestiegen ist.

Ist Hydriumsulfat mit feuchter Luft in Berührung, so entzieht es derselben das Wasser, und kann davon mit der Zeit bis zu seinem 15fachen Gewicht aufnehmen, indem eine wässerige Lösung von Hydriumsulfat entsteht. Auf dieser Eigenschaft beruht die für das Laboratorium so wichtige Anwendung des Hydriumsulfats, Gase oder auch feste Körper von dem ihnen anhängenden hygroskopischen Wasser zu befreien.*

* Um Gase zu trocknen, leitet man sie entweder durch mit Bimssteinstücken, welche mit Schwefelsäure benetzt sind, erfüllte Röhren, oder man lässt die Gase durch die Schwefelsäure selbst streichen, wie diess Figur 51 oder 71 Seite 117 u. 154 zeigt. Zum Trocknen von Flüssigkeiten oder festen Körpern dienen die sogenannten Exsiccatoren. Sie bestehen aus einer ebenen Unterlage, Teller (einer mattgeschliffenen Glasplatte), auf wel-

Auf diesem Verhalten des Hydriumsulfats beruht auch die zerstörende Wirkung, welche dasselbe auf organische Stoffe äussert. Stellt man z. B. Holzspäne in Hydriumsulfat, so zeigen sie sich in kurzer Zeit gebräunt, werden endlich schwarz und nehmen ein vollkommen verkohltes Ansehen an. Das Holz besteht nämlich im Wesentlichen ausser aus Kohlenstoff aus Hydrium und Oxygen. Beide letztere Stoffe werden in demselben Verhältniss, in welchem sie Wasser bilden, dem Holze durch das Hydriumsulfat entzogen, indem sie in das letztere als sogenanntes Krystallwasser übergehen. Hierbei bleiben kohlenstoffreichere Producte zurück, so dass also diese Schwärzung des Holzes durch einen der gewöhnlichen Verkohlung ganz analogen Process bedingt ist. Wie gegen das Holz verhält sich das Hydriumsulfat gegen die meisten organischen Stoffe. (Aus demselben Grunde können die Schwefelsäuregefässe nicht mit Korkstöpseln verschlossen werden. Die braune Farbe, welche die Schwefelsäure so häufig zeigt, rührt von hineingefallenen organischen Stoffen, Staub etc. her). Aehnlich wie das Hydriumsulfat verhalten sich viel Salze gegen organische Stoffe.

Mit viel Wasser verdünntes Hydriumsulfat äussert auf die organischen Stoffe keine zerstörende Wirkung. Lässt man aber eine solche Lösung auf Geweben etc. trocknen, so werden sie dadurch vollständig zerstört.

Der Geschmack der sehr verdünnten Lösung ist rein und zwar sehr stark sauer; von dem Geschmack des Hydriumsulfats selbst kann natürlich nicht die Rede sein.

Wird in den Hydriumsalzen nur 1 Mgt. Hydrium durch ein anderes Metall vertreten, so entstehen Salze, denen die allgemeine Formel: MeH, SO_4 entspricht, z. B. $NaHO$ u. H_2SO_4 giebt H_2O u. NaH, SO_4. Dadurch aber, dass in diesen Salzen nun auch noch das zweite Mgt. Hydrium durch andere Metalle vertreten werden kann, verhalten sie sich im Allgemeinen ganz wie die Hydriumsalze selbst. So giebt Natrium-Hydriumsulfat mit Zink unter Hydriumgasentwicklung Natrium-Zinksulfat: NaH, SO_4 u. Zn giebt $NaZn, SO_4$ u. H. Die Salze, in welchen ein Mgt. Hydrium neben einem andern Metall enthalten ist, haben noch einen ausgeprägt sauern Geschmack und werden deshalb gewöhnlich saure Salze genannt.

Verhalten des Hydriumsulfats gegen reducirende Stoffe.

Im Allgemeinen verhält sich das Hydriumsulfat gegen reducirend wirkende Stoffe wie die übrigen Sulfate.

Wird es mit gewissen Metallen erhitzt, so zerfällt ein Theil in Schwefeldioxyd und Hydriumoxür, indem sich ein neues Sulfat bildet:

$$2\,H_2SO_4 \text{ u. } 2\,Me \text{ giebt } Me_2SO_4 \text{ u. } H_2O \text{ u. } SO_2.$$

(Siehe oben Darstellung des Schwefeldioxyds). Wird das Hydriumsulfatgas mit Hydriumgas durch eine glühende Röhre geleitet, so entsteht Hydriumoxür

cher ein flaches Gefäss steht, welches Schwefelsäure enthält. Ueber letzteres kommt nun in einem andern Gefäss, oder auf einer sonstigen passenden Unterlage der zu trocknende Stoff und wird nun mit einer Glasglocke, welche auf die Platte aufgeschliffen ist, bedeckt. Es ist klar, dass sich hiezu der Teller und Recipient einer Luftpumpe ganz besonders gut eignet. Macht man hier die Anordnung so, dass der zu trocknende Körper ausserdem noch auf warmen Sand zu liegen kommt und pumpt dann aus, so hat man eine Vorrichtung, mittels welcher sich die am schwierigsten zu trocknenden Substanzen in kurzer Zeit vollständig von Wasser befreien lassen.

und entweder Schwefeldioxyd, oder Schwefel, oder Hydriumsulfür, je nach der Menge des vorhandenen Hydriumgases und der Höhe der Temperatur. Aehnlich ist die Wirkung des Hydriums gegen das Hydriumsulfat, wenn es im Momente seines Freiwerdens unter gewissen Bedingungen mit dem Hydriumsulfat in Berührung kommt.

Erhitzt man das Hydriumsulfat mit Kohle, so bildet sich Wasser, Kohlendioxyd* und Schwefeldioxyd: $2\ H_2SO_4$ u. C giebt $2\ H_2O$, CO_2 u. $2\ SO_2$. Hierauf beruht eine billige Methode zur Darstellung des Schwefeldioxyds, die überall da angewandt werden kann, wo das zugleich auftretende Kohlendioxyd nicht schädlich ist.

Ganz ähnlich ist die Reaction, wenn man das Hydriumsulfat mit Schwefel erhitzt: $2\ H_2SO_4$ u. $2\ S$ giebt $2\ H_2O$ u. $3\ SO_2$.

Vorkommen. Das Hydriumsulfat findet sich in einigen vulkanischen Gegenden in wässriger Lösung. Der Rio vinagre in Südamerika führt nach *Boussingault* täglich über 38000 Kilogrammes mit sich in's Meer. Ein höchst merkwürdiges und nur vereinzeltes Vorkommen des Hydriumsulfats ist das im Speichel der in Sicilien lebenden Schneckenart Dalium Galea.**

Anwendung. Das Hydriumsulfat ist für die Technik einer der wichtigsten Körper und wird jährlich zu Hunderttausenden von Centnern dargestellt. Es dient zur Darstellung der künstlichen Soda und fast aller übrigen Hydriumsalze. — Auch giebt es kaum einen Stoff, der in den Laboratorien so häufig Anwendung findet, wie das Hydriumsulfat.

Atomistische Formeln der Sulfate.

Die atomistische Formel des Schwefeltrioxyds ist, wie wir oben schon angegeben haben: $[SO_3]$ und also mit der Polarformel übereinstimmend. Man nimmt an, dass in ihm an 1 Atom Schwefel 3 Atome Sauerstoff angelagert sind. Wir werden dieses Atom in Folgendem so lange wir von der atomistischen Theorie handeln, um Verwechslung zu vermeiden, nicht, wie es gewöhnlich geschieht, Schwefelsäure, sondern Schwefelsäureanhydrid nennen, da Schwefelsäure eigentlich nur das sogenannte Hydrat, unser Hydriumsulfat, bedeuten kann.

Die generelle atomistische Formel der Sulfate ist $[MeO, SO_3]$. Man nennt sie nach derselben schwefelsaure Salze oder schwefelsaure Metalloxyde und nimmt an, dass in ihnen an 1 Atom Oxyd 1 Atom Schwefelsäureanhydrid angelagert sei. Diese Annahme wird hauptsächlich auf folgende zwei Thatsachen gestützt:

1) dass die Salze aus Oxüren und Schwefelsäureanhydrid entstehen können,

2) dass bei der Elektrolyse einiger Sulfate sich die Kathode mit einem Oxür, die Anode dagegen mit einer Säure umgiebt.

Allein erstere Thatsache beweist gar nichts; denn wir haben Seite 157 dargethan, dass diese Salze auch auf andere Weise entstehen können, und angeführt, dass nur in den seltensten Fällen die Salze durch Vereinigung von Oxüren und Anhydriden entstehen. In Betreff der zweiten Thatsache wurde Seite 158 hervorgehoben, dass nur in den Fällen an der Kathode ein Oxür auftritt, wenn im

* Nebenbei entwickelt sich auch Kohlenmonoxyd.

** Höchst wahrscheinlich ist diess aber nicht Hydriumsulfat, sondern Natrium- oder Kalium-Hydriumsulfat.

Salze ein Metall, welches an sich das Wasser zersetzt, enthalten war; so wie dass an der Kathode nicht das Anhydrid allein, sondern stets noch Oxygen frei wird. Es fällt also auch der Beleg, welcher durch die zweite Thatsache für diese atomistische Constitution geliefert sein soll, von selbst weg, da derselbe auf einer irrigen Deutung des Experiments beruht.

Die Theorie, nach welcher in den eigentlichen Salzen die Atome der Oxüre und die Atome der Anhydride als solche aneinander gelagert sind, nennt man im Allgemeinen die Binärtheorie der Salze.* Das in diesen Salzen enthaltene Atom Oxür wird die Basis des Salzes genannt und die Oxüre führen daher in diesem Sinne auch den allgemeinen Namen »Basen«. (Base und Oxür ist daher im Wesentlichen gleichbedeutend).

Basen.

Es möchte hier am Platze sein, auf diese Theorie, welche in der Entwicklung der Chemie eine hervorragende Rolle gespielt hat, näher einzugehen.

Binärtheorie.

Nach dieser Theorie nimmt man an, dass nur Atomgruppen der gleichen Ordnung sich an einander lagern können, z. B. ein Atom eines Elements an ein Atom eines Elements, ein Atom eines Oxyds an ein Atom eines andern Oxyds: [$K\,O$, $H\,O$]; [$K\,O$, $S\,O_3$] und ein Atom eines Salzes an ein Atom eines andern Salzes [$Na\,O$, $S\,O_3$ + $Zn\,O$, $S\,O_3$] etc.

Wie oben hervorgehoben, sind nach der atomistischen Theorie in dem Schwefligsäureanhydrid an 1 Atom Schwefel 2 Atome Oxygen, in dem Schwefelsäureanhydrid an 1 Atom Schwefel 3 Atome Oxygen gelagert. Beide Atome, [$S\,O_2$] und [$S\,O_3$] betrachtet man als binäre. Dagegen werden Verbindungen, wie z. B. folgende, in welcher ihrer Zusammensetzung nach auf 1 Atom Schwefel ebenfalls 3 elektronegativere Atome kommen, von welchen jedoch nur 2 Atome Oxygen, das dritte aber Chlor ist, so dass die Verbindung durch [$S\,O_2\,Cl$] bezeichnet werden könnte, nicht als binäre betrachtet, und man hält es überhaupt für unwahrscheinlich, dass solche Atomgruppen existiren können. Um die Formel dieser Verbindung mit der Binärtheorie in Uebereinstimmung zu bringen, wird daher obige mit 3 multiplicirt und die Verbindung als [$S\,Cl_3$ + 2 $S\,O_3$] betrachtet, also als eine Verbindung, in welcher an das Atom [$S\,Cl_3$] 2 Atome [$S\,O_3$] angelagert sind.

Ebenso glaubt man nun, besonders auf obige zwei Versuche gestützt, dass in den Salzen nicht sämmtliche elektronegativen Atome in gleicher Weise an das elektropositive Atom angelagert seien, sondern dass der wesentliche Charakter eines Salzatoms der sei, dass es aus einem oder mehreren Atomen Oxyd,** verbunden mit einem oder mehreren Atomen eines Säureanhydrids, bestehe.

Nach dieser Ansicht nahm man auch früher an, dass im Kochsalz neben einem Atom einer Base (eines Oxürs) ein Atom eines Säureanhydrids enthalten sei, dessen hypothetisches elektropositiveres Atom man Murium nannte. Mit diesem Murium dachte man sich das Oxygen verbunden, nannte das Oxyd Muriumsäure und gab ihm die Formel: [$Mu\,O_x$]. Um aller Verwechslung vorzubeugen, werden wir dafür Muriumsäureanhydrid setzen. Bei der Annahme dieses Säureanhydrids müsste das Kochsalz durch die Formel [$Na\,O$, $Mu\,O_x$] und

* Vergleiche Seite 123.

** Gleichbedeutend mit Oxür.

die dem Schwefelsäurehydrat analoge Salzsäure (unser Hydriumchlorür) durch $[Mu\,O_x + H\,O]$ bezeichnet werden. Vergleichen wir diese Formeln mit den gegenwärtigen Formeln des Kochsalzes: $[Na\,Cl]$ und der Salzsäure: $[H\,Cl]$, so sehen wir, dass man in diesen Verbindungen für das einfache Atom Chlor die Atome $[O + Mu\,O_x]$ annahm. — Aus den Beobachtungen, dass bei der Einwirkung von Braunstein auf Salzsäure der erstere Oxygen abgiebt, ohne dass dieses Oxygen in freiem Zustand auftritt, schloss man, dass es sich mit einem andern Antheil der Muriumsäure vereinige, wodurch das gelbe Gas, welches wir gegenwärtig als Element, d. i. als Chlor, kennen, zum Vorschein komme. Das Chlor wurde daher überoxydirte Salzsäure genannt und müsste durch die Formel: $Mu\,O_x + O_y$ bezeichnet werden.

Als aber 1810 von *Davy* erwiesen wurde, dass der bis zu jener Zeit für überoxydirte Salzsäure gehaltene Körper durchaus keinen Sauerstoff enthalte, sondern als ein Element zu betrachten sei, so war auch zu gleicher Zeit dargethan, dass das Kochsalz, welches bis dahin als der Typus aller Salze galt, keinen Sauerstoff enthalte und also keine Verbindung einer Base mit einem Säurehydrat sein könne. Dieselbe Ansicht, welche man von dem Natriumchlorür hatte, wurde natürlich auf alle Chlorüre, Bromüre, Iodüre und Fluorüre ausgedehnt, von welchen Körpern man jetzt mit Sicherheit weiss, dass sie sämmtlich Verbindungen von Metallen mit den entsprechenden elektronegativen monodigen Elementen sind. — Aber trotzdem ist die Binärtheorie der Salze aufrecht erhalten worden, und da man einmal in dem Wahn befangen war, dass in den eigentlichen Salzen 1 Atom einer Base an 1 Atom eines Säureanhydrids angelagert sei, so behielt man für diese Verbindungen den Namen Salz bei und nennt dagegen die Verbindungen, von welchen gerade dieser Name herrührt, salzähnliche Salze oder Haloidsalze. (Nach der Eigenschaft der elektronegativen Monode, mit den Metallen direct Salze zu bilden, hat man ihnen auch den Namen Salzbilder gegeben). Zum Unterschied von den Haloidsalzen heisst man dann die eigentlichen Salze, z. B. $[Me\,O, S\,O_3]$, Sauerstoffsalze. — Mit diesen Ansichten hängt auch aufs Innigste der durch nichts gerechtfertigte Unterschied zusammen, welcher allgemein in Betreff der Säuren (Hydriumsalze) gemacht wird. So nennt man z. B. das Schwefelsäurehydrat, $[S\,O_3, H\,O]$, eine Sauerstoffsäure, weil sie Sauerstoff enthält; die Salzsäure (Hydriumchlorür), $[H\,Cl]$, dagegen nennt man eine Wasserstoffsäure; als ob es überhaupt eine Säure ohne Wasserstoff gäbe. Nach Seite 58 ist dagegen unter Säure ein Salz zu verstehen, in welchem das Metall Hydrium ist, womit alle Widersprüche und Confusionen beseitigt sind.

Haloidsalze.

Salzbilder.

Sauerstoffsalze.

Als Beispiel aber, wie verschieden man sich gewöhnlich das Wesen der sogenannten Sauerstoffsäuren und Wasserstoffsäuren denkt und wie ganz verschieden man sich den Hergang vorstellt, wenn die in der That ganz ähnlichen Körper mit andern in Wechselwirkung treten, mögen folgende Stellen aus *Otto's* Lehrbuch der anorganischen Chemie, welches gegenwärtig wohl die grösste Verbreitung hat, dienen. Seite 354 des ersten Theils heisst es wörtlich:

„Die Verbindungen der Salzbilder mit dem Wasserstoff ha-
„ben ganz den Charakter der Hydrate der Sauerstoffsäuren; sie
„sind die Säuren, welche Wasserstoffsäuren genannt werden;
„z. B. Chlorwasserstoffsäure: H Cl, Jodwasserstoffsäure: H I, und Fluorwasser-
„stoffsäure: H F.

„Wie die Haloidsalze auf den ersten Blick völlig den Sauerstoffsalzen gleichen,
„so gleichen die Wasserstoffsäuren den Sauerstoffsäuren. Sie schmecken stark

„sauer, röthen Lackmuspapier,* lösen Metalle, neutralisiren Basen,** kurz ver- „halten sich den äussern Erscheinungen nach, wie Sauerstoffsäuren, so dass es „erklärlich wird, wie man sie früher ebenfalls für Sauerstoffsäuren halten konnte. „Und doch ist, wie wir jetzt wissen, der chemische Process bei dem Zusammen- „treffen der Wasserstoffsäuren mit Metallen und Basen ganz verschieden von dem „Processe, welcher bei dem Zusammentreffen der Sauerstoffsäuren mit Metallen „und Basen vorgeht. ***

„Diejenigen Metalle, welche von verdünnten Sauerstoffsäuren (Säurehydraten) „unter Entweichen von Wasserstoff gelöst werden, in Folge von Wasserzersetzung, „werden auch von den Wasserstoffsäuren unter derselben Erscheinung, nämlich „unter Wasserstoffentwicklung gelöst, indem des Metall unmittelbar den Wasser- „stoff deplacirt und ein Haloidsalz mit dem Salzbilder giebt: z. B.

Schwefelsäurehydrat u. Zink geben schwefelsaures Zinkoxyd u. Wasserstoff.
$[HO, SO_3]$ $[Zn]$ $[ZnO, SO_3]$ (Sauerstoffsalz) $[H]$
Chlorwasserstoff und Zink geben Chlorzink und Wasserstoff.
$[HCl]$ $[Zn]$ $[ZnCl]$ (Haloidsalz) $[H]$.

„Die Sauerstoffsäuren geben aber mit den fraglichen Metallen ein Sauerstoff- „salz und Wasserstoffgas; die Wasserstoffsäuren geben dagegen damit ein Haloid- „salz und Wasserstoffgas.

„Die Sauerstoffsäuren verbinden sich, wie wir wissen, mit den Sauerstoff- „basen direct zu Sauerstoffsalzen unter Ausscheidung von Hydratwasser; die „Wasserstoffsäuren vereinigen sich mit den Sauerstoffbasen nicht „unmittelbar, geben aber damit ebenfalls Salze und zwar Haloid- „salze, indem Wechselzersetzung stattfindet, nämlich der Salzbilder der Was- „serstoffsäure an das Metall (oder Radical) der Base, der Wasserstoff der Wasser- „stoffsäure an den Sauerstoff der Base tritt, so dass also gleichzeitig Wasser ge- „bildet wird, z. B.

Schwefelsäurehydrat u. Kupferoxyd geben schwefels. Kupferoxyd u. Wasser
$[HO, SO_3]$ $[CuO]$ $[CuO, SO_3]$ (Sauerstoffsalz) $[HO]$
Chlorwasserstoffsäure und Kupferoxyd geben Chlorkupfer und Wasser
$[HCl]$ $[CuO]$ $[CuCl]$ (Haloidsalz) $[HO]$.

„Im ersten Fall tritt das Kupferoxyd an die Stelle des Wassers des Säure- „hydrats, in letztem Fall das Kupfer an die Stelle des Wasserstoffs der „Wasserstoffsäure."

* Diess Verhalten ist, wie oben schon bemerkt, von gar keiner Bedeutung; denn es giebt noch sehr viele Metallsalze, welche Lackmus röthen.

** Der Ausdruck »neutralisiren« hängt ebenfalls mit der falschen Vorstellung zusammen, die man sich von der Natur der Säuren und der Basen macht. Indem man nämlich ganz unberücksichtigt lässt, dass nur den Hydriumsalzen der saure Geschmack und die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röthen, eigen ist (vergleiche oben Seite 58 u. 59), verlegt man diese Eigenschaften in das Säureanhydrid selbst, und da manche Oxüre (Basen) die Eigenschaft haben, das durch Hydriumsalze geröthete Lackmuspapier wieder zu bläuen, nimmt man an, dass den Basen und Säureanhydriden ähnlich entgegengesetzte Eigenschaften zukommen, wie z. B. dem Natrium und dem Chlor. Da ferner aus der Vereinigung mancher Basen mit den Säureanhydriden Verbindungen entstehen, welche weder sauer schmecken noch Lackmuspapier röthen (diess ist jedoch nur in Betreff der Oxüre der elektropositivsten Metalle der Fall), so nimmt man ganz allgemein an, dass sich in den Salzen die vermeintlichen entgegengesetzten Eigenschaften der Basen und Säuren ausgeglichen, sich neutralisirt haben.

Die Redensart »Basen und Säuren neutralisiren sich gegenseitig«, schliesst viele Vorurtheile in sich und ist daher ganz zu verwerfen. Man kann höchstens sagen: Manche Oxüre geben mit manchen Hydriumsalzen neben Hydriumoxür Salze, welche nicht sauer schmecken und Lackmuspapier nicht röthen. Der Verf.

*** Letzteres weiss man durchaus nicht, sondern man nimmt es bloss an. Der Verf.

Nach unserer Auffassung der Begriffe von Salz und Säure geben wir die Processe in folder einfacher Weise:

1) Tritt eines der elektropositivern Metalle mit einem Hydriumsalz in Wechselwirkung, so wird das Hydrium deplacirt und das Metall übernimmt seine Function:

Zink u. Hydriumchlorür giebt Zinkchlorür u. Hydrium
Zn $H\,Cl$ $Zn\,Cl$ H

Zink u. Hydriumiodat giebt Zinkiodat u. Hydrium.
Zn $H\,I\,O_3$ $Zn\,I\,O_3$ H

Zink u. Hydriumsulfat giebt Zinksulfat u. Hydrium.
$2\,Zn$ $H_2\,S\,O_4$ $Zn_2S\,O_4$ $2\,H$.

2) Tritt ein Metalloxür mit einem Hydriumsalz in Wechselwirkung, so tritt das Metall an die Stelle des Hydriums und das Hydrium an die Stelle des Metalls:

Kupferoxür u. Hydriumchlorür giebt Kupferchlorür u. Hydriumoxür.
Cu_2O $2\,H\,Cl$ $2\,Cu\,Cl$ H_2O.

Kupferoxür u. Hydriumiodat giebt Kupferiodat u. Hydriumoxür.
Cu_2O $2\,H\,I\,O_3$ $2\,Cu\,I\,O_3$ H_2O.

Kupferoxür u. Hydriumsulfat giebt Kupfersulfat u. Hydriumoxür.
Cu_2O $H_2\,S\,O_4$ $Cu_2S\,O_4$ H_2O.

In erwähntem Werke Seite 355 heisst es weiter:

„Die grosse Aehnlichkeit, welche Haloidsalze mit den Sauerstoffsalzen zeigen, „ohngeachtet ihre Constitution doch ganz verschieden ist,* giebt sich am besten zu „erkennen, wenn man die Wirkungen starker Säuren und starker Basen auf beide „Klassen von Salzen vergleicht. Lässt man auf ein Sauerstoffsalz eine stärkere „Säure, als es enthält, einwirken, so entsteht bekanntlich ein neues Sauersoffsalz „und die schwächere Säure wird deplacirt, wird abgeschieden. Es ist diess der „gewöhnliche Weg zur Darstellung der meisten Sauerstoffsäuren. Giebt man z. B. „zu salpetersaurem Natron** Schwefelsäure, so entsteht schwefelsaures Natron „und Salpetersäure wird frei:

[$Na\,O,\,N\,O_5$] und [$H\,O,\,S\,O_3$] geben [$Na\,O,\,S\,O_3$] und [$H\,O,\,N\,O_5$].

„Es vertauschen, wie man sieht, Natron und Wasser ihre Plätze.

„Lässt man auf gleiche Weise auf ein Haloidsalz eine starke Sauerstoffsäure „einwirken, so entsteht ebenfalls ein Sauerstoffsalz und es tritt ebenfalls eine Säure „auf, aber eine Wasserstoffsäure. Aus Chlornatrium (Kochsalz) und Schwefelsäure „z. B. resultiren schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure:

[$Na\,Cl$] und [$H\,O,\,S\,O_3$] geben: [$H\,Cl$] und [$Na\,O,\,S\,O_3$].

„Es vertauschen hier Natron und Wasserstoff ihre Plätze. Man kann sich die „Zersetzung als eine Folge der Wirkung des prädisponirenden Vereinigungsstre„bens der Schwefelsäure*** denken. Die Schwefelsäure, eine sehr starke Säure, „hat grosse Neigung, sich mit einer Base zu vereinigen. Das Kochsalz (Chlor„natrium) ist keine Base und enthält keine Base, die Säure veranlasst aber, dass „das Natrium mit dem Sauerstoff des Wassers eine Base, das Natron, bildet, mit „welcher sie sich vereinigt. Aus dem Wasser wird nur Wasserstoff, aus dem „Kochsalz Chlor frei, beide verbinden sich mit einander zu Chlorwasserstoffsäure. „Der Process gleicht völlig dem, wie er bei der Einwirkung vieler Metalle auf Sauer„stoffsäuren vorgeht, wo der Wasserstoff frei wird, weil kein Element vorhanden,

* Nicht die atomistische Constitution ist Thatsache, sondern die grosse Aehnlichkeit. Es wäre richtiger, zu sagen: Man schreibt diesen Salzen ohngeachtet ihrer grossen Aehnlichkeit dennoch ganz verschiedene atomistische Constitution zu. Der Verf.

** Natron ist eine Abkürzung für Natriumoxyd. Der Verf.

*** Hier ist unter Schwefelsäure »Schwefelsäureanhydrid« zu verstehen. Der Verf.

„mit dem er sich vereinigt und die Darstellung des Wasserstoffs beruht auf dem-
„selben Processe.

„Gibt man zu der Auflösung eines Sauerstoffsalzes eine stärkere Base als das „Salz enthält, so entsteht bekanntlich ein neues Salz und die schwächere Base „wird abgeschieden. Diess ist der gewöhnliche Weg zur Abscheidung der Basen „aus ihren Salzen. Schwefelsaures Eisenoxydul* und Kali** z. B. geben schwe- „felsaures Kali und Eisenoxydul.

$[Fe\,O,\ S\,O_3]$ und $[K\,O]$ geben $[K\,O,\ S\,O_3]$ und $[Fe\,O]$.

„Das Kali tritt an die Stelle des Eisenoxyduls.

„Gibt man auf gleiche Weise zu der Auflösung eines Haloidsalzes eine starke „Base, so entsteht ein neues Haloidsalz, und es wird ebenfalls eine Base abgeschie- „den, so dass es in der That den Anschein hat, als sei in dem Haloidsalz eine Base „enthalten. Jodeisen und Kali z. B. geben Jodkalium und Eisenoxydul.

$[Fe\,J]$ und $[K\,O]$ geben: $[K\,J]$ und $[Fe\,O]$.

„Das Kalium tritt an die Stelle des Eisens."

Es muss jedoch hier bemerkt werden, dass wenn Kaliumoxyd: $[K\,O]$ mit in Wasser gelöstem Iodeisen oder schwefelsaurem Eisenoxydul: $[Fe\,O,\ S\,O_3]$ in Wechselwirkung tritt, sich zuerst Kaliumoxydhydrat: $[K\,O,\ H\,O]$ bildet, und das Resultat der Reaction ist dann eigentlich:

$[K\,O,\ H\,O]$ u. $[Fe\,I]$ giebt $[K\,I]$ u. $[Fe\,O,\ H\,O]$.

$[K\,O,\ H\,O]$ u. $[Fe\,O,\ S\,O_3]$ giebt $[K\,O,\ S\,O_3]$ u. $[Fe\,O,\ H\,O]$

d. h. es resultirt nicht Eisenoxydul, sondern Eisenoxydulhydrat.

Dem ersten der hier besprochenen Fälle geben wir nach unserer Anschauungsweise folgende ganz allgemeine Fassung:

Treten zwei Salze, $p\,n$ und $p'n'$ (wo p und p' die elektropositiven, n und n' die elektronegativen Bestandtheile bedeuten), welche sich in wässriger Lösung befinden, in Wechselwirkung, so resultiren im Allgemeinen 4 Salze: $p\,n$, $p'n$, $p\,n'$ und $p'n'$, und zwar ist die Menge eines jeden nach beendigter Einwirkung bedingt: 1) durch das elektrische Verhalten der in den Salzen enthaltenen Elemente, 2) durch das Verhältniss der Massen der auf einander reagirenden Salze, 3) von den äussern Umständen, z. B. der Temperatur, 4) von dem Aggregatszustand, welcher jedem der neu entstehenden Salze eigen ist.

Wir werden diess im Folgenden durch einige Beispiele erläutern, nehmen aber zur Vereinfachung an, dass wenn das Gegentheil nicht besonders bemerkt ist, die Salze der Menge nach ungefähr in dem Verhältniss ihres Mischungsgewichts vorhanden seien, so dass die zweite Bedingung in allen Fällen dieselbe ist und deshalb im Folgenden vernachlässigt werden kann.

1) Wird eine Lösung von Kaliumchloret: $K\,Cl\,O_4$ mit einer Lösung von Natriumsulfat: $Na_2S\,O_4$ vermischt, so enthält das Gemisch: Kaliumchloret, Kaliumsulfat, Natriumchloret und Natriumsulfat. Denn Kalium und Natrium zeigen ungefähr das gleiche elektrische Verhalten und die genannten Salze sind in Wasser löslich. Beim Abdampfen muss sich aber eine überwiegende Menge Kaliumchloret bilden; denn dasselbe ist das am schwersten lösliche dieser Salze und scheidet sich also zuerst aus, wodurch sich dann aus dem Kaliumsulfat und dem Natriumchloret von neuem Natriumsulfat und Kaliumchloret bildet, welches sich ebenfalls ausscheidet u. s. f.

2) Durch Vermischen einer Lösung von Kaliumchlorür: $K\,Cl$ und Natriumsulfat: $Na_2S\,O_4$ erhält man Kaliumchlorür, Natriumchlorür, Kaliumsulfat und

* Derselbe Körper, den wir später als Eisensulfat oder Ferrosulfat kennen lernen werden. Der Verf.

** Abkürzung für Kaliumoxyd. Der Verf.

Natriumsulfat. Beim Eindampfen aber bildet sich eine überwiegende Menge Kaliumsulfat, weil dieses als das weniger lösliche Salz sich zuerst ausscheidet und in der Lösung in demselben Maasse Neubildung desselben stattfindet.

3) Die Lösungen von Kaliumchloret: $K\,Cl\,O_4$ und Hydriumsulfat: $H_2\,S\,O_4$ geben: Kaliumchloret, Hydriumsulfat, Kaliumsulfat und Hydriumchloret. Beim Verdunsten bildet sich zunächst eine überwiegende Menge Kaliumchloret, da dieses sehr schwer löslich ist, und deshalb zuerst heraus krystallisirt; wird aber weiter eingedampft und erhitzt, so bildet sich eine überwiegende Menge Kaliumsulfat und Hydriumchloret, indem sich das Kaliumsulfat ausscheidet und das Hydriumchloret sich verflüchtigt. Das Hydriumsulfat und Kaliumchloret setzen sich auf diese Weise gerade auf in Kaliumsulfat und Hydriumchloret um.

4) Vermischt man die Lösungen von Natriumchlorür: $Na\,Cl$ und Hydriumsulfat: $H_2S\,O_4$, so enthält die Flüssigkeit: Natriumchlorür, Hydriumchlorür, Natriumsulfat und Hydriumsulfat. Wird das Gemisch erwärmt, so entweicht das leichtflüchtige Hydriumchlorür, und es findet daher Neubildung desselben aus dem noch übrigen Natriumchlorür und Hydriumsulfat statt. Beim Abdampfen zur Trockne kann daher nur Natriumsulfat im Rückstand sein. Vergleichen wir diess mit dem weiter oben Seite 171 über denselben Process Gesagte, so ergiebt sich von selbst, dass es ganz überflüssig ist, die Bildung des Natriumsulfats von dem prädisponirenden Vereinigungsstreben des Schwefeltrioxyds abhängig zu machen. (Diese vage Vorstellung von einem prädisponirenden Vereinigungsstreben ist bloss durch die Binärtheorie veranlasst; sie ist durch nichts gerechtfertigt und eben so wenig ist es nothwendig, bei diesen Processen irgend welche Wasserzersetzung anzunehmen).

5) Eine Lösung von Natriumchlorür: $Na\,Cl$ und Kupfersulfat: $Cu_2\,S\,O_4$ giebt Natriumchlorür, Kupferchlorür,* Natriumsulfat und Kupfersulfat. Dieser Fall ist besonders instructiv, da man die Reaction an der Farbenänderung des Gemisches verfolgen kann. Giebt man zu der blauen Lösung von Kupfersulfat das Natriumchlorür nach und nach, so sieht man wie die Lösung zuerst grünlich und später, wenn ein grosser Ueberschuss von Natriumchlorür zugesetzt wurde, durch Bildung einer überwiegenden Menge von Kupferchlorür gelbgrün wird. Wird diese Lösung durch Eindampfen concentrirt, so scheidet sich zuerst das schwerer lösliche Natriumsulfat aus und in Lösung befindet sich statt des Kufersulfats fast nur Kupferchlorür. — Besonders deutlich tritt in diesem Fall die Bedeutung der Massen der vorhandenen Salze hervor.

6) Eine Lösung von Hydriumchlorür: $H\,Cl$ und Kupfersulfat: $Cu_2\,S\,O_4$ giebt Hydriumchlorür, Hydriumsulfat, Kupferchlorür und Kupfersulfat. In dem Maasse, als das Gemenge erhitzt wird, entweicht das leicht flüssige Hydriumchlorür, weshalb eine Neubildung desselben stattfindet, so dass zuletzt bloss Kupfersulfat im Rückstand ist. Auch dieser Fall ist sehr intstructiv. Die ersten Quantitäten Hydriumchlorür, welche zu der Lösung von Kupfersulfat gesetzt werden, scheinen gar keine Veränderung hervorzubringen, erst nach Zugabe einer verhältnissmässig grossen Menge von Hydriumchlorür zeigt sich an der Farbenveränderung die Ueberhandnahme des Kupferchlorürs wie unter No. 5. Dort tritt aber wegen der viel stärker elektropositiven Eigenschaft des Natriums die Bildung des Natriumsulfats viel leichter ein, wie hier die des Hydriumsulfats.

7) Eine Lösung von Hydriumsulfat: $H_2\,S\,O_4$ und Bleichlorür: $Pb\,Cl$ giebt Bleisulfat, Hydriumchlorür und nur ganz geringe Mengen von Bleichlorür und Hydriumsulfat. — Das Bleisulfat scheidet sich sehr bald als unlöslicher Körper

* Wird gewöhnlich Kupferchlorid genannt. Siehe unter Kupfer.

ab, so dass in der Lösung von Neuem Bleisulfat erzeugt wird, was sich abermals ausscheidet u. s. f., so dass zuletzt neben Hydriumchlorür höchstens Spuren von Hydriumsulfat und Bleichlorür in der Lösung enthalten sein können.

Der 7. Fall ist in jeder Beziehung mit dem 4. zu vergleichen. Dort bildet sich in der Hitze das leicht flüchtige Hydriumchlorür und das nichtflüchtige Natriumsulfat bleibt zurück. Hier bildet sich das leicht lösliche Hydriumchlorür und das unlösliche Bleisulfat scheidet sich aus.

8) Ganz anders verhält es sich, wenn das Bleisulfat*: $Pb_2 S O_4$ mit einer concentrirten Lösung von Hydriumchlorür (Salzsäure): $H Cl$ übergossen wird. Es findet unter diesen Umständen gerade die umgekehrte Reaction statt, wie wir sie unter No. 7 beschrieben haben, indem sich in der Lösung nach beendigter Reaction fast nur Hydriumsulfat neben Spuren von Hydriumchlorür und Bleisulfat befinden, während alles Blei sich als Bleichlorür ausscheidet. Im 7. Fall giebt Bleichlorür und Hydriumsulfat Bleisulfat und Hydriumchlorür. Hier giebt Bleisulfat und Hydriumchlorür Bleichlorür und Hydriumsulfat.

7) $2\ Pb\ Cl$ u. $H_4 S O_4$ giebt $Pb_2 S O_4$ u. $2\ H\ Cl$.

8) $Pb_2 S O_4$ u. $2\ H\ Cl$ giebt $2\ Pb\ Cl$ u. $H_2 S O_4$.

Diese Verschiedenheit in der Reaction hängt also nur von den äussern Umständen ab, unter welchen diese Körper auf einander einwirken. Das Bleisulfat ist im Wasser viel weniger löslich, als das Chlorblei. Diess ist der Grund, weshalb, wenn Hydriumsulfat mit einer Lösung von Bleichlorür vermischt wird, sich ein weisser Niederschlag von Bleisulfat bildet. Wirkt nun aber eine concentrirte Lösung des Hydriumchlorürs, welche wir als ein geschmolzenes Salz betrachten können, auf das Bleisulfat ein, so kommen keine Löslichkeitsverhältnisse der Salze in Wasser ins Spiel, und unter diesen Umständen ist also der Chemismus zwischen Blei und Chlor sowie zwischen Hydrium und Schwefeltetroxyd stärker als zwischen Hydrium und Chlor und zwischen Blei und Schwefeltetroxyd.

Giebt man zu einer Lösung von Silbersulfat Hydriumchlorür, so bildet sich ebenfalls Silberchlorür, welches sich als ganz unlöslich ausscheidet, und in Lösung befindet sich nur Hydriumsulfat, höchstens vermengt mit überschüssig zugegebenem Hydriumchlorür, aber das Silbersulfat ist vollständig zersetzt.

9) Mengt man die Lösungen von Kaliumchlorür: $K\ Cl$ und Natriumsulfat: $Na_2 S O_4$, so werden in der Lösung die vier Salze: Kaliumchlorür, Natriumchlorür, Kaliumsulfat und Natriumsulfat ungefähr in aequivalenten Verhältnissen enthalten sein; denn sowohl die ursprünglichen Salze wie die durch theilweise Umsetzung neu entstandenen Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich.

10) Wird eine Lösung mit Kaliumsulfit: $K_2 S O_3$ mit Hydriumchlorür versetzt, so muss fast vollständige Umsetzung erfolgen. Es würde sich zwar auch hier zunächst nur ein Theil des Hydriumchlorürs mit dem Kaliumsulfit in Kaliumchlorür und Hydriumsulfit umsetzen; allein da das Hydriumsulfit bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestehen kann, so zerfällt es unter Entweichen des Schwefeldioxyds. Nach dem Entweichen desselben ist es aber gerade so, als ob gar keine Bildung stattgefunden hätte, und es wird daher ein anderer Antheil von Hydriumchlorür mit Kaliumsulfit in Wechselwirkung treten, und zwar so lange, bis letzteres vollständig zersetzt ist. (Die Zersetzung ist nur dann vollständig, wenn erwärmt wird).

11) Werden die Lösungen von Natriumsulfat: $Na_2 S O_4$ und Bariumchlorür: $Ba\ Cl$ vermischt, so entsteht nur Bariumsulfat und Natriumchlorür. Das Barium-

* In diesem Falle als Pulver.

sulfat ist nämlich in Wasser ganz unlöslich; es scheidet sich also gleich nach seiner Entstehung aus der Lösung ab und diese Ausscheidung ist erst dann beendet, wenn keine Spur Sulfat mehr in der Lösung vorhanden ist.* Da sich jede Spur des enthaltenen Sulfats momentan ausscheidet, so hat diese Reaction einen sehr raschen Verlauf.

12) Eine Lösung von Hydriumsulfat giebt mit Chlorbarium nur Hydriumchlorür und Bariumsulfat. Vergleiche No. 11 und 7. Aber in keiner Weise setzt sich das Bariumsulfat mit dem Hydriumchlorür in Bariumchlorür und Hydriumsulfat um, wie diess unter N. 8 in analoger Weise bei dem Bleisulfat der Fall war.

Wir gehen nun zu der zweiten aus *Otto's* Lehrbuch citirten Stelle, in welcher das Verhalten der Oxüre (der sogenannten Basen) gegen Salze besprochen wird, über. Es wird sich auch hier zeigen, dass sich diese Processe viel einfacher erklären, wenn wir der Erklärung unsere Anschauung von Oxür und Salz zu Grunde legen. Ausserdem wird sich noch herausstellen, dass die Processe ganz denen gleichen, welche durch die Berührung zweier Salze hervorgerufen werden.

Vermischt man eine Lösung von Natrium-Hydriumoxür: Na H O mit Bariumchlorür: Ba Cl, so wird sich in der Lösung neben Natrium-Hydriumoxür und Bariumchlorür auch Natriumchlorür und Barium-Hydriumoxür befinden; indem ein Theil des Natriums und Bariums ihre Function gegenseitig austauschen.

Anders verhält es sich aber, wenn wir Natrium-Hydriumoxür: Na H O und Zinkchlorürlösung: Zn Cl mischen; indem in diesem Falle nur Natriumchlorür und unlösliches Hydrium-Zinkoxür entsteht. Dadurch nämlich, dass das Hydrium-Zinkoxür ganz unlöslich ist und sich deshalb jedes Partikelchen im Momente seiner Entstehung sogleich aus der Lösung abscheidet, wird der Bildung von Natriumchlorür nicht eher eine Grenze gesetzt, bis alles Zinkchlorür zersetzt ist. Dieselbe Reaction findet statt, wenn die Lösungen von Natrium-Hydriumoxür und Zinksulfat mit einander in Wechselwirkung treten:

$$2\ Na\ H\ O \text{ u. } Zn_2 S\ O_4 \text{ giebt } Na_2 S\ O_4 \text{ u. } 2\ Zn\ H\ O.$$

Aus diesen Reactionen ergiebt sich zur Genüge, wie falsch es ist, den sogenannten Sauerstoffsalzen und Haloidsalzen einen verschiedenen chemischen Charakter zuzuschreiben, so wie das Naturwidrige der Annahme, dass in den sogenannten Sauerstoffsäuren der Sauerstoff, in den Wasserstoffsäuren dagegen der Wasserstoff als das säuernde Princip zu betrachten sei.

Fassen wir nun sämmtliche Reactionen in ihrer vollen Allgemeinheit auf, so ergiebt sich uns ganz einfach:

1) dass wenn Salze mit einander in Wechselwirkung treten, daraus wieder Salze resultiren:

$$Na\ Cl \text{ u. } Ag\ Cl\ O_3 \text{ giebt } Ag\ Cl \text{ u. } Na\ Cl\ O_3,$$
$$Na_2 S\ O_4 \text{ u. } 2\ Ba\ Cl \text{ giebt } 2\ Na\ Cl \text{ u. } Ba_2 S\ O_4,$$
$$H_2 S\ O_4 \text{ u. } 2\ Na\ Cl \text{ giebt } 2\ H\ Cl \text{ u. } Na_2 S\ O_4,$$

2) dass aus der Wechselwirkung von Oxüren und Salzen wieder Oxüre und Salze hervorgehen:

$$Na\ H\ O \text{ u. } Zn\ Cl \text{ giebt } Na\ Cl \text{ u. } Zn\ H\ O,$$
$$Cu\ H\ O \text{ u. } H\ Cl \text{ giebt } Cu\ Cl \text{ u. } H_2 O,$$
$$Ca_2 O \text{ u. } H_2 S\ O_4 \text{ giebt } Ca_2 S\ O_4 \text{ u. } H_2 O,$$

3) dass aus der Wechselwirkung von Monoxyden und Salzen wieder Salze und Monoxyde hervorgehen:

$$Ba\ O \text{ u. } H\ Cl \text{ giebt } Ba\ Cl \text{ u. } H\ O,$$

* Vorausgesetzt, dass hinreichend Bariumchlorür zugesetzt wurde.

4) dass durch die Einwirkung von Metallen auf Salze wieder Metalle und Salze erhalten werden:

Zn u. H Cl giebt Zn Cl u. H,

2 Zn u. $Cu_2 S O_4$ giebt $Zn_2 S O_4$ u. 2 Cu,

5) dass durch die Wechselwirkung von Metallen und Oxüren wieder Metalle und Oxüre erhalten werden:

2 H u. $Cu_2 O$ giebt $H_2 O$ u. 2 Cu.

6) dass wenn Oxüre und Oxüre in Wechselwirkung treten, daraus wieder Oxüre resultiren:

$H_2 O$ u. $Na_2 O$ giebt 2 Na H O,

K H, O u. Zn H O giebt Na Zn O u. $H_2 O$.

Dieselbe Uebereinstimmung zeigt sich, wenn wir

7) das Verhalten dieser verschiedenen Körper gegen strömende Elektricität vergleichen. So giebt z. B.

Natriumchlorür: Na Cl, Natrium und Chlor,

Hydriumoxür: $H_2 O$, Hydrium und Oxygen.

Natriumsulfit: $Na_2 S O_3$ Natrium und Schwefeltrioxyd,

und es ist überhaupt anzunehmen, dass wenn bei der Elektolyse der Monodiodsalze oder der Diodiodsalze die elektronegativen Elemente nicht als Verbindung, sondern getrennt auftreten, diess nicht direct mit der Elektrolyse zusammenhängt, sondern nur in dem Verhalten jener Elemente zu einander seinen Grund hat.

In Betreff der Ausdrücke starke Basen und starke Säuren, welche ebenso schlecht sind als sie allgemein Anwendung finden, muss bemerkt werden, dass dieselben aufs Innigste mit der unrichtigen Vorstellung, nach welcher den Säuren und Basen entgegengesetzte Eigenschaften zukommen, zusammenhängen. (Vergleiche Seite 170 Anmerkung). — Weil durch die Wechselwirkung von Schwefelsäure (Hydriumsulfat) mit anderen Salzen in der Regel eine andere Säure (anderes Hydriumsalz) entsteht, welche, wenn sie flüchtig ist, gasförmig entweicht, also gleichsam ausgetrieben wird, nennt man die Schwefelsäure eine starke Säure. Aus ähnlichen Gründen wird ganz allgemein diejenige Säure, welche zum Auftreten einer andern den Anlass giebt, die stärkere genannt. So wird die Schwefelsäure für stärker als die Chlorwasserstoffsäure (vergleiche oben Seite 173 den 4. Fall), die Chlorwasserstoffsäure aber für stärker als die schweflige Säure (vergleiche den 10. Fall) gehalten. — Aber schon der Ausdruck: Die Schwefelsäure macht die Chlorwasserstoffsäure aus dem Natriumchlorür frei, ist unrichtig, da im Natriumchlorür durchaus keine Wasserstoffsäure enthalten ist, und eben so wenig wird streng genommen im 10. Fall die schweflige Säure durch die Chlorwasserstoffsäure abgeschieden; denn sonst müsste in dem entstandenen Natriumchlorür die Chlorwasserstoffsäure noch vorhanden sein. — Ausserdem lässt sich mit Obigem im Widerspruch behaupten, die Chlorwasserstoffsäure sei stärker als die Schwefelsäure; denn wir haben unter N. 8 Seite 174 zwei Fälle angeführt, wo die Chlorwasserstoffsäure, um in der gewöhnlichen Weise zu reden, die Schwefelsäure frei macht.* Eben so ungereimt ist es, wenn in Betreff der Basen (Oxüre) von deren Stärke oder Schwäche die Rede ist. So sagt man z. B., das Natriumoxür ist eine stärkere Base als das

* Diese Widersprüche entstehen aus der einseitigen Auffassung der chemischen Processe. Man schreibt in diesen Fällen fälschlich den elektronegativen Bestandtheilen der Salze eine hervorragendere Rolle zu, als den elektropositiven. Wir ersehen aus den Seite 172 bis 175 gewählten Beispielen, dass es sowohl unlösliche Sulfate als Chlorüre giebt, und dass auf diese Eigenschaft die Metalle von demselben Einfluss sind, wie die elektronegativen Bestandtheile.

Zinkoxür, weil es dasselbe aus seinen Salzen ausscheidet. Wollte man consequent sein, so müsste man auch das Zink für ein stärkeres Metall als das Kupfer erklären, denn letzteres wird durch Zink fast aus allen seinen Verbindungen deplacirt. — Wir werden daher die vagen Ausdrücke wie »starke Säure« und »schwache Base«, als auf einer falschen Auffassung fussend, vollständig vermeiden und dadurch zugleich zeigen, dass diese allgemein gebrauchten Ausdrücke recht wohl entbehrlich sind.

Nicht weil das Hydriumsulfat stark ist, findet, wenn es mit andern Salzen in Wechselwirkung tritt, fast ohne Ausnahme Umsetzung statt, sondern weil alle übrigen Sulfate weit schwerer löslich oder weniger flüchtig sind als die Hydriumsalze, und wir betrachten diese Eigenschaften als die Ursache, weshalb sich das neue Sulfat und das leicht lösliche oder leicht flüchtige Hydriumsalz bildet. * Auch ist, wie wir aus obigen Beispielen ersehen haben, die Umsetzung nur in denjenigen Fällen vollständig, wenn entweder das neuentstandene Sulfat ganz unlöslich ist oder das gebildete Hydriumsalz durch Erhitzen entfernt wird. Dadurch, dass diese Momente bei der Erklärung der chemischen Processe in der Regel ganz unberücksichtigt bleiben, haben sich mancherlei Vorurtheile in die Wissenschaft eingeschlichen.

Wir kehren zur Betrachtung der übrigen Verbindungen des Schwefels zurück.

Nordhäuser Vitriolöl: Rauchende Schwefelsäure. Wie wir oben schon erwähnt haben, werden manche Sulfate selbst in starker Glühhitze nicht zersetzt, z. B. das Natriumsulfat, dagegen zerfallen andere in Oxür und Schwefeltrioxyd. Nimmt man die Zersetzung von nicht ganz entwässerten Sulfaten in Destillirapparaten vor, so geht in die Vorlage zunächst nur das Wasser über. Erst bei Steigerung der Hitze tritt das Schwefeltrioxyd auf, welches sich mit dem Wasser zu Hydriumsulfat vereinigt, in welchem sich dann das noch ferner übergehende Schwefeltrioxyd auflöst. Die so erhaltene ölige rauchende Flüssigkeit kann nach ihrer Entstehung als ein Gemenge von Hydriumsulfat und Schwefeltrioxyd betrachtet werden. Sie ist das sogenannte Nordhäuser Vitriolöl oder die rauchende Schwefelsäure.

Zur **Dartellung** im Grossen dient ein Sulfat des Eisens, welches wir beim Eisen unter dem Namen Ferridsulfat oder schwefelsaures Eisenoxyd näher betrachten werden. Es wird durch gelindes Erwärmen zuerst von dem grössten Theil seines Wassers befreit, worauf es dann in thönernen Retorten, welche mit thönernen Vorlagen versehen sind, gelinder Glühhitze ausgesetzt wird. — In den Vorlagen schlägt man gewöhnliche Schwefelsäure vor, in welcher sich dann das Trioxyd auflöst.

Eigenschaften. Das Nordhäuser Vitriolöl ist eine bräunliche ölartige Flüssigkeit, die theils die Eigenschaften des Hydriumsulfats, theils des Schwefeltrioxyds hat. An der Luft raucht sie, indem aus ihr das Trioxyd abdunstet und Wasser anzieht. Schon bei gelindem Erwärmen entweicht das Trioxyd und Hydriumsulfat bleibt zurück. Unter 0^0 abgekühlt scheidet sich ein krystallinischer Körper ab, dessen Zusammensetzung durch die Formel: Eigenschaften.

* Hierin liegt zugleich der Grund, weshalb sich das Hydriumsulfat zur Darstellung fast aller übrigen Hydriumsalze und Sulfate besonders eignet.

$H_2SO_4 + SO_3$ oder $H_2S_2O_7$ gegeben werden kann. Wir werden später auf ähnliche Verbindungen stossen und nennen sie im Allgemeinen anomale Sulfate.

Anwendung. Die rauchende Schwefelsäure findet in der Technik (Färberei) Anwendung und ist auch für das Laboratorium von Wichtigkeit.

Ihren Namen hat sie von der Stadt Nordhausen im Harz, wo sie zuerst im Grossen dargestellt wurde; jetzt wird sie besonders in Böhmen gewonnen, aber auch noch an manchen andern Orten.

Bestimmung der Zusammensetzung des Schwefeltrioxyds und der Sulfate durch den directen Versuch.

Wie wir weiter unten sehen werden, wird Schwefel durch Kochen mit Hydriumnitrat, HNO_3, unter Zersetzung des letztern und Aufnahme von Wasser in Hydriumsulfat übergeführt. — Angenommen wir hätten auf diese Weise 5 Grm. Schwefel in Hydriumsulfat verwandelt. — Wegen gewisser Eigenschaften lässt sich aber aus dem so erhaltenen Hydriumsulfat nicht wohl direct bestimmen, wie viel Oxygen und Hydrium die 5 Grm. Schwefel durch die Behandlung mit Hydriumnitrat aufgenommen haben.

Lassen wir aber das Hydriumsulfat mit einer bestimmten Menge, z. B. 50 Grm., Bleioxür in Wechselwirkung treten, so bildet sich Hydriumoxür und eine entsprechende Menge Bleisulfat; wird nun zur Trockne verdampft, so entweicht das Hydriumoxür und der Rückstand enthält neben dem überschüssigen Bleioxür eine dem Hydriumsulfat aequivalente Menge Bleisulfat. Angenommen der Rückstand wiege 62,5 Grm., so ergiebt die Gewichtszunahme von 12,5 Grm. die Menge des Schwefels und Oxygens, welche das Bleioxür, indem es in Sulfat überging, aufnahm. Nun wissen wir aber, dass in den 12,5 Grm., um welche sich das Gewicht des Bleioxürs vermehrte, 5 Grm. Schwefel enthalten sind, der Rest von 7,5 Grm. entspricht daher dem durch das Hydriumnitrat zugeführten Oxygen. Wenn aber mit 5 Grm. Schwefel sich in dieser Weise 7,5 Grm. Oxygen vereinigen, so würde 1 Mgt. Schwefel: $\frac{7,5}{5} . 32 = 48 = 3$ Mgt. Oxygen aufnehmen. — Somit ist die Zusammensetzung des Körpers, welcher durch Aufnahme von Wasser Hydriumsulfat bildet, als SO_3 erwiesen.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Sulfate wählen wir am besten das Silbersulfat. Es muss dabei als bekannt vorausgesetzt werden, dass 1 Mgt. Silber = Ag = 108, dass 1 Mgt. Silberoxür = Ag_2O = 232, und dass das Silberoxür durch Wärme in Silber und Oxygen zerfällt. Bei der Zersetzung des Silbersulfats durch Wärme bleibt daher nicht Silberoxür, sondern metallisches Silber zurück, indem das Oxygen mit dem Schwefeltrioxyd entweicht. Bei einem Versuch wurden 8,646 Grm. Silbersulfat durch Hitze vollständig zersetzt. Das hinterbleibende Silber wog 5,985 Grm. Der Gewichtsverlust, 2,661 Grm., entspricht dem Schwefel und Oxygen, welche mit dem Silber verbunden waren. Nun nehmen wir aber in 1 Mgt. Silbersulfat 2 Mgte. Silber, entsprechend 216 Gewichtstheilen, an, und mit diesen müssen daher $\frac{2,661}{5,985} . 216 = 96$ Gwthe. Schwefel und Oxygen verbunden gewesen sein, welche genau 1 Mgt. Schwefel und 4 Mgtn. Oxygen entsprechen.

Eine andere sehr einfache Methode ist folgende:

Der gewöhnliche Bleiglanz (eine Verbindung von Schwefel und Blei) geht, wenn er mit Hydriumnitrat behandelt wird, in Bleisulfat über. Die Zusammen-

setzung des Bleiglanzes ist genau ermittelt. Er enthält auf 1 Mgt. Schwefel 2 Mgte. Blei = 2 Pb = 206. Angenommen man hätte 10 Grm. Bleiglanz in Sulfat verwandelt und 12,676 Grm. Bleisulfat erhalten, so geht daraus hervor, dass die 10 Grm. Bleiglanz bei ihrem Uebergang in Sulfat 2,676 Grm. Oxgen aufgenommen haben. Ein Mgt. Bleisulfür (Bleiglanz) Pb_2S = 238 nimmt dann $\frac{2,676}{10} \cdot 238$ = 64,5 Gwthe. oder 4 Mgte. Oxygen auf; und die Formel des Bleisulfats ist daher: $Pb_2S\,O_4$.

Hydriumtetrasulfosulfat: $H_2, S\,S_4$ oder H_2S_5; Fünffachschwefelwasserstoff: $[H\,S_5]$. Wir haben oben gesehen, dass sich manche der Sulfüre unter gewissen Bedingungen direct mit 4 Mgtn. Oxygen vereinigen und dadurch in Sulfate übergehen: Me_2S u. 4 O giebt $Me_2S\,O_4$. Genau so können manche der Sulfüre sich mit 4 Mgtn. Schwefel vereinigen, wodurch dann Körper entstehen, welche wir als Sulfate betrachten, in welchen 4 Mgte. Schwefel die Function von 4 Mgtn. Oxygen übernommenhaben: Na_2S u. 4 S giebt $Na_2S\,S_4$. — Die generelle atomistische Formel dieser Verbindungen ist: $[Me\,S_5]$, sie führen nach ihr den Namen Fünffachschwefel-Metalle.

Wir werden diese Verbindungen, da wir sie als sulfatähnliche Salze betrachten, Sulfosulfate nennen, und zwar in diesem speciellen Fall, da alle 4 Mgte. Oxygen durch Schwefel vertreten sind: Tetrasulfosulfate. — Hier kann nur auf die Beschreibung des Hydriumsalzes näher eingegangen werden, in Betreff der übrigen muss auf die Betrachtung der ihnen zu Grunde liegenden Metalle verwiesen werden. Sulfosulfate.

Das Hydriumsulfosulfat,* $H_2S\,S_4$, kann nicht direct durch Vereinigung von Hydriumsulfür und Schwefel, sondern nur durch Wechselwirkung anderer Hydriumsalze mit gewissen Sulfosulfaten erhalten werden. Vermischt man nämlich unter gewissen Bedingungen eine Lösung von Natriumsulfosulfat mit Hydriumsulfat, so bildet sich Natriumsulfat und das Hydriumsulfosulfat scheidet sich, da es in Wasser unlöslich ist, als ölartige Flüssigkeit aus:

$$Na_2S\,S_4 \text{ u. } H_2S\,O_4 \text{ giebt } Na_2S\,O_4 \text{ u. } H_2S\,S_4.$$

Darstellung. Man verfährt in der Regel auf folgende Weise. Man bereitet sich durch Kochen von 1 Gwth. Kalkhydrat (Calcium-Hydriumoxür) und 1 Gwth. Schwefel in 16 Gwthn. Wasser eine Lösung von Calciumtetrasulfosulfat, filtrirt die Lösung vom noch Ungelösten ab und giesst sie auf einmal in das halbe Volum Salzsäure, welche durch Vermischen von 2 Theilen rauchender Salzsäure und 1 Theil Wasser erhalten wurde. Es bildet sich lösliches Calciumchlorür und das Hydriumsulfosulfat scheidet sich als ölige Flüssigkeit ab.

Eigenschaften. Das Hydriumsulfosulfat ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch. An der Luft entzündet brennt es mit blauer Flamme unter Bildung von Wasser und Schwefeldioxyd. — Die Verbindung ist von sehr geringer Beständigkeit und zersetzt sich nach und nach schon bei gewöhnlicher Temperatur in Hydriumsulfür und Schwefel: Eigenschaften.

* Wir ziehen der Kürze wegen Hydriumsulfosulfat dem Namen Hydriumtetrasulfosulfat vor.

$H_2S\,S_4$ giebt H_2S u. 4 S. Durch Erwärmen wird die Zersetzung sehr beschleunigt.

Auf diesem Verhalten des Hydriumsulfosulfats beruht eine sehr einfache Methode zur Darstellung des Hydriumsulfürs in flüssiger Form. Man bringt in eine rechtwinklig gebogene an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, deren offener Schenkel durch Ausziehen verengert ist, Figur 75, Hydriumsulfosulfat und verschliesst nun die Röhre an der ausgezogenen Stelle durch Abschmelzen vollständig, so dass sie das Ansehen der Figur 76 bekommt. Erwärmt man nun das Ende, in welchem sich das Sulfosulfat befindet, so entwickelt sich das Hydriumsulfürgas, welches sich durch seinen eigenen Druck condensirt und in dem kalten Schenkel als Flüssigkeit ansammelt. Lässt man das Sulfosulfat sich freiwillig zersetzen, so scheidet sich der Schwefel, welcher sich anfangs in der noch unzersetzten Flüssigkeit löst, nach und nach, und zwar in schönen Krystallen, aus.



Fig. 75.



Fig. 76.

Versetzt man die Lösung eines Sulfosulfats nach und nach mit einem Hydriumsalz, so erfolgt zwar ebenfalls die Bildung des Hydriumsulfosulfats, dasselbe zersetzt sich aber unter diesen Umständen sogleich in Hydriumsulfür, welches gasförmig entweicht, und in sich abscheidenden Schwefel. — Der so erhaltene Schwefel stellt ein graulich weisses, sehr feines leichtes Pulver dar. Es findet unter dem Namen Schwefelmilch, *Lac sulphuris praecipitatum*, als Arzneimittel Anwendung.

Ausser diesem Sulfosulfat sind noch mehrere andere bekannt. Wir werden bei der speciellen Betrachtung der in ihnen enthaltenen Metalle auf diese Verbindungen, so wie auf einige andere Verbindungen von Metallen, Schwefel und Oxygen, die sogenannten anomalen Sulfate, zurückkommen.

Schwefel-Chloroxyd: $S\,O_2\,(Cl_2)$; nach der Binärtheorie zweifach-schwefelsaurer Dreifach-Chlorschwefel [$S\,Cl_3$, $2\,S\,O_3$] genannt.

Diese höchst interessante Verbindung entsteht durch Vereinigung von Schwefeldioxyd und Chlor, wenn beide Gase gemengt dem directen Sonnenlicht ausgesetzt werden. — Wir haben hier denselben Process wie bei der Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Oxygen unter Einfluss des Platins; denn wie sich dort mit 2 Vol. des Schwefeldioxyds 1 Vol. des diodigen Oxygens, so verbinden sich hier mit 2 Vol. Schwefeldioxyd 2 Vol. des monodigen Chlors.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, welche schon bei 20⁰ siedet. Die Dichte des Gases wurde als 67 gefunden. Das Mgt. des Körpers: $S\,O_2\,(Cl_2)$ entspricht daher, wie es

das Condensationsgesetz verlangt, 2 Volumen seines Gases, d. h. die 5 Vol. Gas sind auf 2 Volume condensirt: denn $\frac{135}{2} = 67,5$.

Mit Wasser zersetzt sich das Schwefel-Chloroxyd unter starker Erhitzung in Hydriumchlorür und Hydriumsulfat:

$$S\,O_2Cl_2 \text{ u. } 2\,H_2O \text{ giebt } 2\,H\,Cl \text{ u. } H_2S\,O_4.$$

Lässt man Hydriumchlorürgas und Schwefeltrioxyd auf einander einwirken, so entsteht eine farblose Flüssigkeit. Es ist möglich, dass diese als ein Hydriumsulfat zu betrachten ist, in welchem 1 Mgt. des diodigen Oxygens durch 2 Mgte. des monodigen Chlors vertreten ist: 2 H Cl u. $S\,O_3$ müssten demnach geben H_2, $S\,O_3\,(Cl_2)$.

(In neuester Zeit ist auch die Existenz einer Verbindung von 1 Mgt. Schwefel mit 4 Mgtn. Chlor wahrscheinlich gemacht worden. Diese Verbindung könnte als das Analogon des Schwefeldioxyds betrachtet werden, in welchem die 2 Mgte. des diodiden Oxygen durch 4 Mgte. des monodigen Chlors vertreten sind).

Wir nehmen also nach Obigem an, dass in dem Schwefel-Chloroxyd die zwei Mischungsgewichte des monodigen Chlors dieselbe Function haben, wie ein Mischungsgewicht des diodigen Oxygens im Schwefeltrioxyd, dass also $S\,O_3$ dem $S\,O_2\,(Cl_2)$ vergleichbar ist. Die 2 Mischungsgewichte Chlor wären demnach auch hier einem Mischungsgewicht Oxygens aequivalent. Vergleiche oben Seite 118.

Die Ausdrücke Mischungsgewicht, Atomgewicht und Aequivalent werden häufig verwechselt, woraus für den Anfänger manches Missverständniss erwächst. Es wird daher hier am Platze sein, auf die Bedeutung dieser Ausdrücke etwas näher einzugehen.

Wir verstehen unter Mischungsgewicht die Zahl, welche nach der Dichte des Gases entweder direct bestimmt wurde, oder von Analogien, welche der betreffende Körper mit gewissen Körpern, deren Mischungsgewicht aus der Dichte seines Gases bestimmt wurde, abgeleitet ist. So haben wir oben gezeigt, dass, wenn das Gewicht eines Volums Hydriumgas als Einheit für die Mischungsgewichte angenommen wird, sich das Mgt. des Oxygens als 16, des Schwefels als 32, des Chlors als 35,5, des Natriums als 23, des Kupfers als 31,7 etc. ergiebt. Mischungsgewicht.

Der Bestimmung der Atomgewichte dagegen liegt die atomistische Theorie zu Grunde. Wir sahen, dass man dem Wasser die atomistische Formel: [*H O*] beilegte und daraus das Atomgewicht des Oxygens = 8, des Schwefels = 16, des Chlors = 35,5, des Natriums = 23 ableitete, wenn das Atom des Wasserstoffs = 1 gesetzt wird. Atomgewicht.

Unter Aequivalent oder Aequivalentgewicht dürfen aber, wie diess schon der Name sagt, nur solche Gewichtsmengen verstanden werden, nach welchen sich die Körper gegenseitig ersetzen, sich aequivalent sind. Es kann daher auch streng genommen nicht von einer Aeqnivalenz zwischen Hydrium und Oxygen oder zwischen Natrium und Schwefel die Rede sein, da sich diese Stoffe nicht gegenseitig vertreten. Aequivalent.

Man weiss, dass 32 Gwth. Zink aus Hydriumchlorür 1 Gwth. Hydrium deplaciren; es sind sich daher Zink und Hydrium im Verhältniss von 32 : 1 aequivalent. — Aus Silberiodür werden durch 35,5 Gwthe. Chlor 127 Gwthe. Iod deplacirt, Chlor und Iod sind sich daher im Verhältniss von 35,5 : 127 aequivalent. —

Aus Calciumoxür werden durch 35,5 Chlor 8 Gwthe. Oxygen abgeschieden, es sind sich daher 35,5 Gwthe. Chlor und 8 Gwthe. Oxygen oder 1 Mgt. Chlor und $\frac{1}{2}$ Mgt. Oxygen oder 2 Mgte. Chlor und 1 Mgt. Oxygen aequivalent.

Hier stimmt zwar das Atomgewicht noch mit dem Aequivalentgewicht überein, aber zwischen Mischungsgewicht und Aequivalent findet diese Uebereinstimmung nicht mehr statt. Es giebt aber auch Fälle, in welchen das Aequivalent weder mit dem Mischungsgewicht noch mit dem Atomgewicht in Uebereinstimmung gebracht werden kann.

Es existiren zwei Verbindungen zwischen Eisen und Chlor, wovon die eine, das Eisenchlorür: Fe Cl auf 1 Mgt. Eisen 1 Mgt. Chlor, die andere, das Eisenchlorid: $Fe_2 Cl_3$ auf 2 Mgte. Eisen 3 Mgte. Chlor enthält. Um aus 1 Mgt. Eisenchlorür das Eisen durch Natrium zu deplaciren, ist von letzterem 1 Mischungsgewicht erforderlich, und es ist also hier 1 Mgt. Eisen (= 28) einem Mgt. Natrium (= 23) aequivalent. — Um aus 1 Mgt. Eisenchlorid das Eisen durch Natrium abzuscheiden, sind aber 3 Mgte. Natrium nothwendig. In diesem Falle sind also 2 Mgte. Eisen 3 Mgtn. Natrium oder $\frac{2}{3}$ Mgt. Eisen (= 18,66) 1 Mgt. Natrium (= 23) aequivalent. Das Eisen hat daher, wenn wir es mit dem Natrium vergleichen, zwei Aequivalente, wovon das erste mit dem Mischungsgewicht übereinstimmt, das zweite aber nur $\frac{2}{3}$ davon beträgt.

Ein ähnliches Verhältniss stellt sich heraus, wenn wir die atomistische Theorie berücksichtigen. Ein Atom Eisenchlorür besteht aus 1 Atom Eisen und 1 Atom Chlor: Fe Cl. Ein Atom Eisenchlorid besteht aus 2 Atomen Eisen und 3 Atomen Chlor: $Fe_2 Cl_3$. In Betreff des Eisenchlorürs ist 1 Atom Natrium 1 Atome Eisen aequivalent, in Betreff des Chlorids sind aber 3 Atome Natrium 2 Atomen Eisen aequivalent.

Wir werden in der Folge, besonders wenn von Vertretung oder Substitution die Rede ist, ebenfalls von dem Ausdruck Aequivalent Gebrauch machen, darunter aber ausschliesslich aequivalente Gewichtsmengen verstehen.

Selen.

Mgt: 79 = Se; Atgt: 39,5 = [*Se*].

Das Selen ist das vollkommenste Analogon des Schwefels und verhält sich zu diesem genau so wie das Brom zum Chlor.

Vorkommen. Das Selen gehört zu den in nur geringer Menge vorkommenden Elementen. — Einer seiner Hauptfundorte ist Tilkerode am Harz und zwar kommt es hier in Verbindung mit Blei, Kupfer und Quecksilber vor. In freiem Zustand wird es nirgends gefunden. Spurenweise tritt das Selen häufig als Begleiter des Schwefels auf. Es findet sich dann in dem Schlamme der Bleikammern, wenn zur Bereitung der englischen Schwefelsäure solcher selenhaltiger Schwefel verarbeitet wurde. Dieser Schlamm ist das Hauptmaterial zur Darstellung des Selens. Er enthält ausser Selen, welches selbst hier nur in geringen Mengen vorhanden ist, Schwefel, Arsen und viele Metalle; seine Reindarstellung ist daher sehr umständlich. In neuester Zeit wird das Selen auch aus dem Flugstaub einiger Röstöfen der Entsilberungswerke bei Eisleben gewonnen.

Geschichte. Das Selen wurde erst im Jahre 1817 von *Berzelius* im reinen Zustand dargestellt und als Element erkannt.

Von einer Anwendung des Selens in der Technik kann natürlich seines spärlichen Vorkommens wegen nicht die Rede sein. Für die theoretische Chemie dagegen ist es von hohem Interesse.

Physikal. Eigenschaften. Das Selen ist krystallisirbar, sehr spröde und von geringer Härte. Nach dem Schmelzen und raschen Erkalten ist es eine schwarze fast metallisch glänzende in dünnen Lagen roth durchscheinende amorphe Masse mit muschligem Bruch. Sein specifisches Gewicht ist 4,28. — Längere Zeit auf 100 bis 200° erwärmt geht das Selen in den krystallinischen Zustand über, wird dunkelgrau und hat dann ein specifisches Gewicht von 4,8. Das amorphe Selen schmilzt bei 217°, das krystallinische erst bei einer viel höhern Temperatur. Bei ungefähr 700° ist es flüchtig und bildet ein gelbes Gas. — Seine Gasdichte ist noch nicht durch den Versuch bestimmt; wir werden weiter unten zeigen, wie dieselbe durch Rechnung gefunden werden kann. Physik. Eigenschaften.

Beim Isoliren des Selens aus seinen in Wasser gelösten Verbindungen tritt es in ziegelrothen, voluminösen Flocken auf. Diese vermindern bei 100° ihr Volum ganz beträchtlich, werden schwarz und bilden getrocknet ein dunkelbleigraues Pulver.

Chem. Eigenschaften. Wird das Selen an der Luft erhitzt, so verbrennt es mit schön blauer Flamme zu Selendioxyd (seleniger Säure). Die Verbrennung des Selens ist von einem, dem Geruch faulen Rettigs täuschend ähnlichen, Geruch begleitet.* Ein Theil des Selens verflüchtigt sich stets ohne Oxydation zu erleiden als Gas und condensirt sich dann zu einem braunen Rauch. Chem. Eigenschaften.

Das Selen löst sich wie der Schwefel in der Nordhäuser Schwefelsäure auf. In manchen im Handel vorkommenden Schwefelsäuren ist es in geringer Menge in Lösung enthalten und scheidet sich dann beim Verdünnen derselben mit Wasser als braunrothes Pulver ab.

Das krystallinische Selen leitet die Elektricität bis zu einem gewissen Grad.

A. Verhalten des Selens gegen elektropositive Elemente.

Das Selen verhält sich gegen Metalle im Allgemeinen genau so wie der Schwefel.

Hydriumselenür: H_2Se; Selenwasserstoff: [*H Se*]. Um es darzustellen bereitet man durch Zusammenschmelzen von Selen mit Eisen oder Zink Eisenselenür oder Zinkselenür, Zn_2Se, und lässt mit diesen ganz auf dieselbe Weise wie bei der Darstellung des Hydriumsulfürs Hydriumsulfat in Wechselwirkung treten: Zn_2Se u. H_2SO_4 giebt Zn_2SO_4 u. H_2Se.

Eigenschaften. Das Hydriumselenür ist ein farbloses Gas. Seine Dichte wurde durch den directen Versuch als 40,5 gefunden. Das Hydriumselenür Eigenschaften.

* Dieser Geruch ist jedoch nicht dem Selendioxyd eigenthümlich, sondern beruht wahrscheinlich auf der Bildung einer niederen Oxydationsstufe des Selens.

enthält auf 2 Mgte. Hydrium 1 Mgt. Selen; seine Formel und sein Mischungsgewicht ist daher: $H_2Se = 81$, und es entspricht daher das Mischungsgewicht 2 Vol. des Gases. Es sind demnach im Hydriumselenürgas die 2 Vol. Hydrium und das Selengas auf 2 Volume condensirt. (Hieraus lässt sich die Dichte des Selengases berechnen; denn zieht man von dem Gewichte der 2 Vol. Hydriumselenürgas das Gewicht der 2 Vol. des in ihm enthaltenen Hydriums ab, so bleibt für das Gewicht des Selens 81—2 = 79 und diess entspricht einem Vol. Selengas ausserhalb der Verbindung).

Das Hydriumselenürgas riecht höchst unangenehm und ist sehr giftig. Von Wasser wird es in viel grösserer Menge gelöst, als das Hydriumsulfür. Durch den Einfluss der Luft wird das in Wasser gelöste Selenür zersetzt. Es bildet sich Wasser und Selen scheidet sich in rothen Flocken aus. — Gegen Salzlösungen verhält sich das Hydriumselenür genau wie das Hydriumsulfür: Kupfersulfat und Hydriumselenür giebt Hydriumsulfat und Kupferselenür:

$$Cu_2SO_4 \text{ u. } H_2Se \text{ giebt } H_2SO_4 \text{ u. } Cu_2Se.$$

Selenüre. Den Selenüren entspricht die generelle Formel: Me_2Se.

Das Mischungsgewicht des Selens wurde auf verschiedene Weise bestimmt. Die beste Methode ist wohl diejenige, welche auf die Zersetzung des Quecksilberselenürs, Hg_2Se, mittels Hydrium in der Glühhitze gegründet ist. Man fand als Mittel bei verschiedenen Versuchen, dass in 100 Thln. des Selenürs 71,733 Thle. Quecksilber und folglich 28,267 Thle. Selen enthalten sind. Hieraus berechnet sich bei der Formel: Hg_2Se des Quecksilberselenürs und dem Mgt. des Quecksilbers: Hg = 100, das Mischungsgewicht des Selens als $\frac{28,267}{71,733} \cdot 200 = 78,8$. — Da bei der Bestimmung des Mischungsgewichts nach andern Methoden dasselbe etwas höher gefunden (79,4) wurde, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit 79 als das wahre Mischungsgewicht zu betrachten.

B. Verhalten des Selens gegen die elektronegativen Elemente.

a. Selen und die Monode.

α. Chlor und Selen.

Chlor und Selen vereinigen sich nach zwei verschiedenen Verhältnissen mit einander.

Selenchlorür: SeCl; [Se_2Cl]. Entsteht als dunkelgelbe Flüssigkeit, wenn Chlor auf überschüssiges Selen einwirkt. Das Selenchlorür ist beim Erhitzen ohne Zersetzung flüchtig. — Mit Wasser zersetzt es sich nach folgendem Schema: 4 SeCl u. 2 H_2O giebt 4 HCl u. SeO_2 u. 3 Se.

Selenchlorid: $SeCl_4$; [$SeCl_2$]. Entsteht bei fernerer Einwirkung von Chlor auf Selenchlorür. — Weisse Masse, beim Erhitzen zu Nadeln sublimirbar. Der Körper lässt sich als das Analogon des Selendioxyds betrachten, in welchem statt der 2 Mgte. des diodigen Oxygens 4 Mgte. des monodigen Chlors enthalten sind. Mit Wasser zersetzt er sich in Hydriumchlorür und Selendioxyd: $SeCl_4$ u. 2 H_2O giebt 4 HCl u. SeO_2.

β. Brom und Selen.

Brom verhält sich gegen Selen ähnlich wie Chlor. — Ueber das Verhalten des Iods zum Selen ist nichts bekannt.

a. Selen und die Diode.

α. Oxygen und Selen.

Selen und Oxygen vereinigen sich beim Erhitzen direct. Die daraus hervorgehende Verbindung ist das

Selendioxyd: SeO_2; Selenigsäureanhydrid: [SO_2], gewöhnlich selenige Säure genannt.

Das Selendioxyd ist in jeder Beziehung dem Schwefeldioxyd ähnlich. Man erhält es, wenn man über stark erhitztes Selen Luft oder noch besser Oxygengas leitet, wie diess Figur 77 veranschaulicht. Das als grünliches Gas entstehende Selendioxyd condensirt sich in dem kältern Theil der Röhre zu schönen lebhaft seidenglänzenden Krystallnadeln.

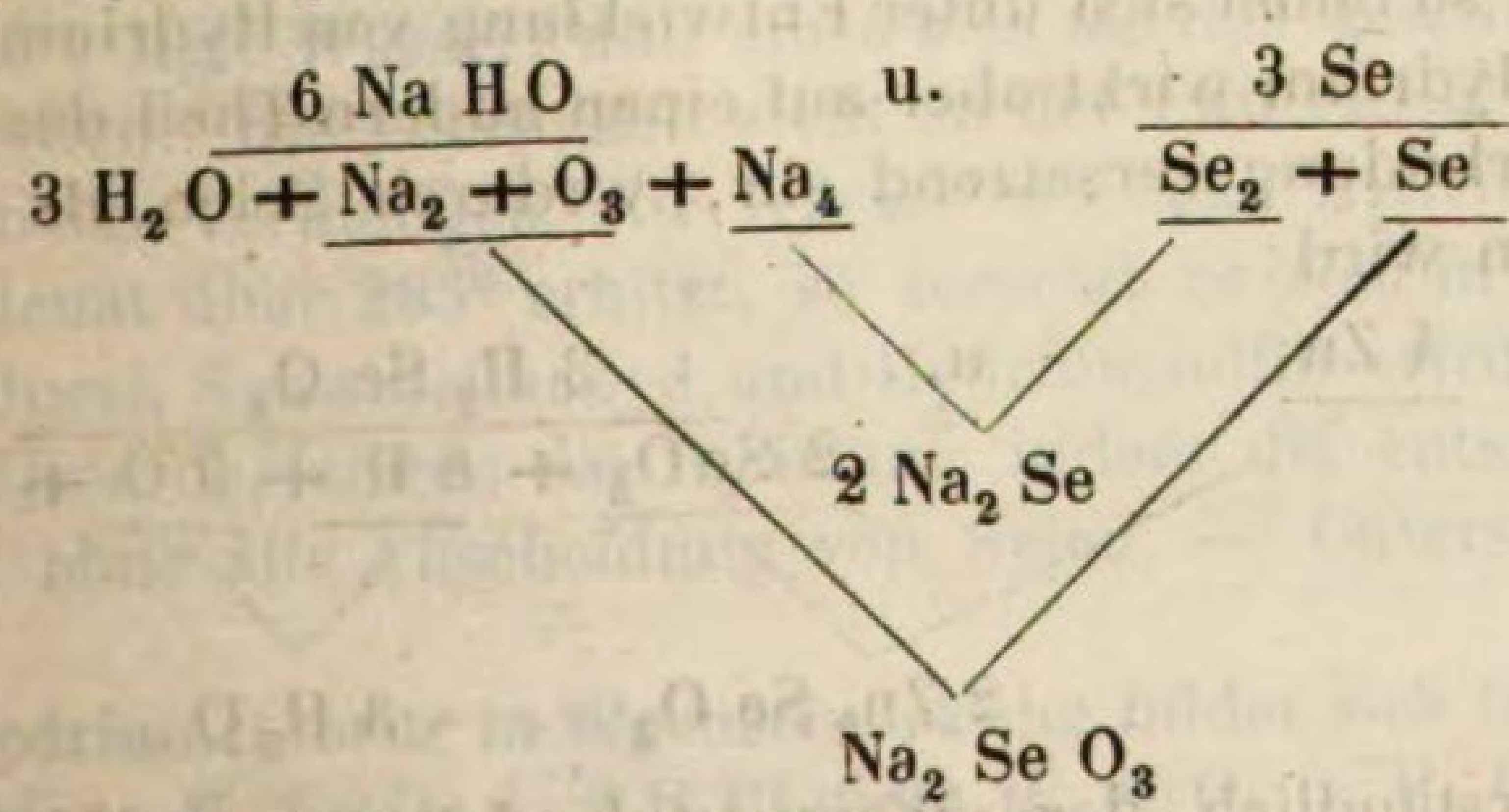


Fig. 77.

Eigenschaften. Das Selendioxyd ist schon vor dem Schmelzen flüchtig, und das Gas condensirt sich zu 4 seitigen Nadeln. In zugeschmolzenen Glasröhren, also unter höherem Druck ist jedoch das Selendioxyd schmelzbar. Eigenschaften.

Die Dichte des Gases wurde als 58,2 gefunden. Es entspricht also 1 Mischungsgewicht: $SeO_2 = 111$, zwei Volumen des Gases. Die wahre Dichte ist daher $\frac{111}{2} = 55{,}5$.

Mit den Oxüren bildet das Selendioxyd die den Sulfiten entsprechenden Selenite: SeO_2 u. Me_2O giebt Me_2SeO_3. — Auch durch Wechselwirkung des Selens mit in Wasser gelösten Oxüren entsteht neben einem Selenür das entsprechende Selenit. Folgendes Schema giebt z. B. die Einwirkung des Selens auf in Wasser gelöstes Natriumhydrat: Selenite.

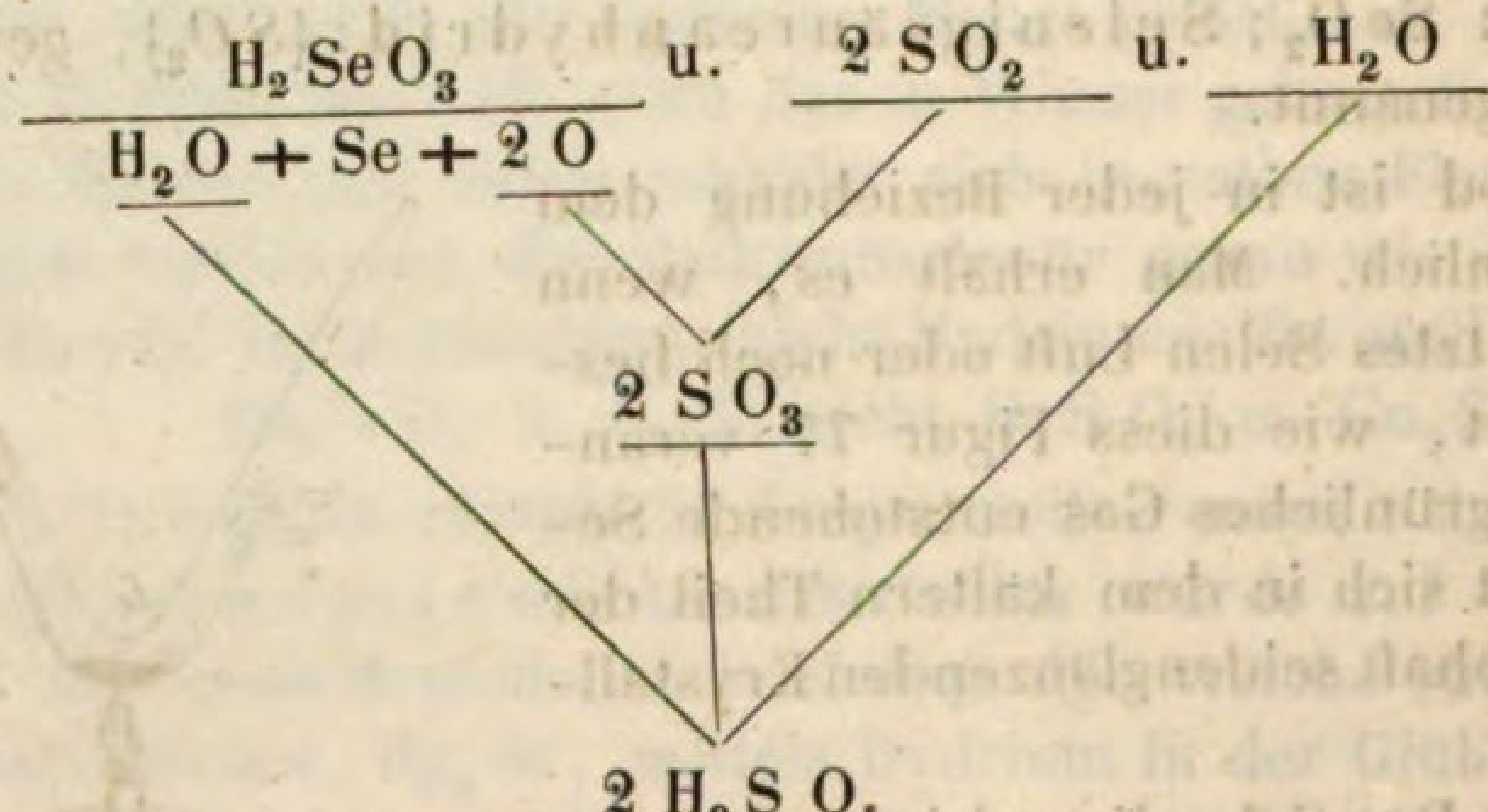


Die Lösung ist anfangs durch das Natriumselenür stark braunroth gefärbt; sie wird aber bei Zutritt der Luft nach und nach farblos, indem das Natriumselenür wie das Hydriumselenür durch das Oxygen zersetzt wird. Auf diese Weise deplacirt, setzt sich das Selen in glänzenden Krystallen ab.

Hydriumselenit: $H_2 Se O_3$; Selenigsäurehydrat: $[SeO_2, HO]$. (Ebenfalls wie die vorige Verbindung in der Regel selenige Säure genannt).

Das Hydriumselenit entsteht durch directe Vereinigung von Wasser und Selendioxyd oder einfacher durch Oxydation des Selens durch Salpetersäure. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung scheidet sich das Hydriumselenit in glänzenden Krystallen aus.

Lässt man auf die wässrige Lösung des Hydriumselenits Schwefeldioxyd einwirken, so entsteht Hydriumsulfat und Selen wird als rothes Pulver abgeschieden. Den Process veranschaulicht folgendes Schema:

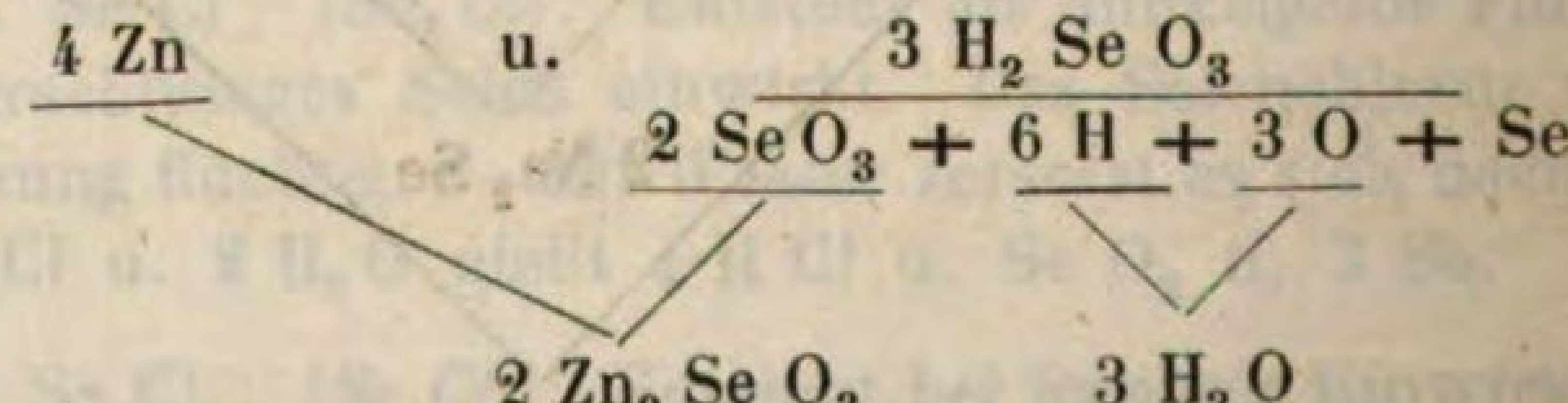


Diese Reaction ist sehr wohl geeignet, sowohl die Zusammensetzung des Selendioxyds darzuthun, als das Mischungsgewicht des Selens zu bestimmen.

Angenommen, es wären 10 Grm. Selendioxyd mit Wasser vereinigt und daraus mittels Schwefeldioxyd 6,1805 Selen erhalten worden, so ergiebt sich, dass diese mit 2,5092 Grm. Oxygen verbunden waren.

Da man nun wegen der Analogien des Selendioxyds mit dem Schwefeldioxyd ersterem die Formel: $Se O_2$ geben muss, so muss, da mit 2,5092 Oxygen, 6,1805 Selen verbunden sind, das Mischungsgewicht des Selens $\frac{6,1805}{2,5092} \cdot 32 =$ 78,8 werden, wofür aber, wie wir S. 184 hervorhoben, die Zahl 79 zu setzen ist.

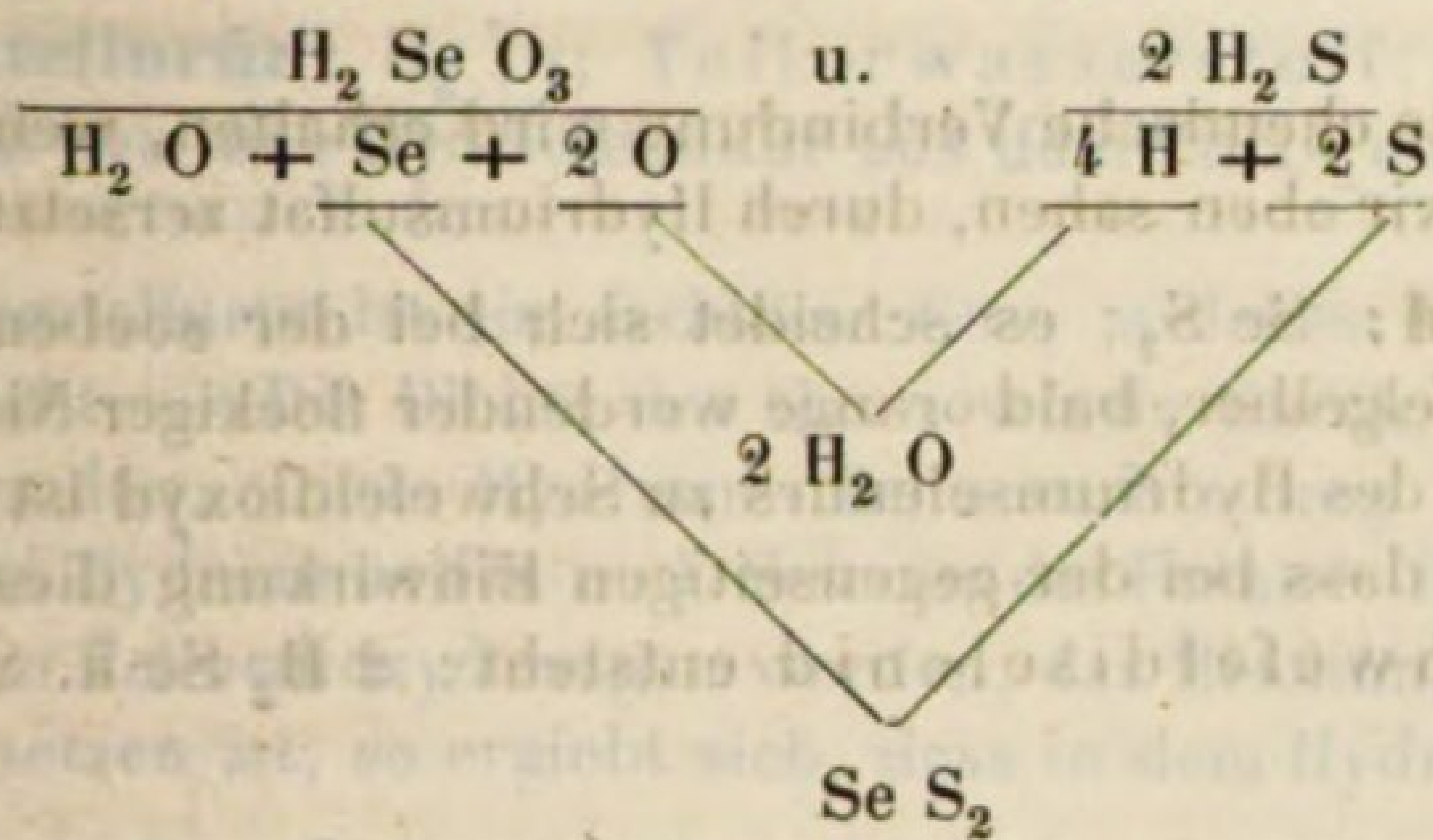
Auch durch Hydrium im Moment seines Freiwerdens wird das Hydriumselenit zersetzt. Bringt man z. B. die wässrige Lösung des Hydriumselenits mit Zink in Berührung, so bildet sich unter Entwicklung von Hydrium Zinkselenit; das freiwerdende Hydrium wirkt aber auf einen andern Theil des Hydriumselenits unter Wasserbildung zersetzend ein, wodurch Selen als braunrothes Pulver abgeschieden wird:



Es ist selbstverständlich, dass, wenn zu der Lösung noch Hydriumsulfat gefügt wird, sämmtliches Selen auf diese Weise aus der Lösung abgeschieden werden kann, da sich unter diesen Umständen kein Zinkselenit bilden kann; denn das Hydriumsulfat würde dasselbe stets zersetzen.

Sehr interessant ist noch das Verhalten der wässrigen Lösung des Hy-

driumselenits gegen Hydriumsulfür; es bildet sich nämlich Wasser und Selendisulfid scheidet sich als gelbrother Niederschlag ab:



Die drei letztbeschriebenen Processe sind in der Analyse als Reactionen auf Selen von grosser Wichtigkeit.

Selentrioxyd: $Se\,O_3$. Dieses dem Schwefeltrioxyd analoge Selenoxyd ist für sich noch nicht bekannt; aber man kennt die den Sulfaten entsprechenden Salze, welche wir Selenate: Me_2SeO_4 oder selensaure Salze: Selenate.
[*Me O*, *Se O*$_3$] nennen. Sie sind die vollkommensten Analoga der Sulfate.

Die Selenate können auf verschiedene Weise erhalten werden. So erhält man z. B. das Natriumselenat durch Verpuffen von Selen mit Natriumnitrat. Um hieraus das Hydriumselenat darzustellen, versetzt man die wässrige Lösung des Natriumselenats zunächst mit einem in Wasser gelösten Bleisalz, wodurch ein lösliches Natriumsalz und in Wasser unlösliches Bleiselenat entsteht. Diess letztere wird von der Flüssigkeit getrennt, mit reinem Wasser übergossen und nun durch Hydriumsulfür zersetzt. Es bildet sich unlösliches Bleisulfür und in der Flüssigkeit befindet sich das Hydriumselenat:

$$Pb_2\,SeO_4{}^{*} \text{ u. } H_2\,S \text{ giebt } Pb_2S \text{ u. } H_2\,Se\,O_4.$$

Hydriumselenat: $H_2\,Se\,O_4$; Selensäurehydrat: [$Se\,O_3 + HO$]. Wird die wässrige Lösung des Hydriumselenats abgedampft, so beginnt sie, wenn sie das specifische Gewicht 2,6 erreicht hat, sich zu zersetzen. Bei dieser Concentration enthält die Flüssigkeit nahezu auf 1 Mgt. Selen 3 Mgte. Oxygen und 1 Mgt. Wasser, und muss also als das geschmolzene Selenat betrachtet werden. Die Flüssigkeit zieht an der Luft rasch Wasser an, und erhitzt sich beim Vermengen mit Wasser wie das Hydriumsulfat. Wird das Hydriumselenat über 285° erhitzt, so zersetzt es sich in Hydriumselenit und Oxygen. Durch Schwefeldioxyd und Hydriumsulfür wird es nicht zersetzt.— Zink und Eisen deplaciren das Hydrium, indem die entsprechenden Selenate entstehen, ohne alle Abscheidung von Selen. — Unterschied vom Hydriumselenit.

Mit Hydriumchlorür in Wechselwirkung bildet sich Hydriumselenit, Wasser und Chlor: $H_2\,Se\,O_4$ u. $2\,H\,Cl$ giebt $H_2\,SeO_3$ u. $H_2\,O$ u. $2\,Cl$.

Auch hiedurch unterscheidet sich das Hydriumselenat wesentlich von dem Selenit und dem ihm sonst im höchsten Grad ähnlichen Hydriumsulfat.

* Pb = Blei.

β. Mit Schwefel.

Schwefel und Selen lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Eine bestimmte chemische Verbindung wird erhalten, wenn man das Hydriumselenit, wie wir oben sahen, durch Hydriumsulfat zersetzt.

Selendisulfid: Se S_2; es scheidet sich bei der soeben besprochenen Reaction als schwefelgelber, bald orange werdender flockiger Niederschlag aus.

Das Verhalten des Hydriumselenürs zu Schwefeldioxyd ist noch nicht untersucht; möglich, dass bei der gegenseitigen Einwirkung dieser Stoffe unter Wasserbildung Schwefeldiselenid entsteht: 2 H_2 Se u. S O_2 giebt H_2 O u. S Se_2.

Tellur.

Mgt: 128 = Te; Atgt: 64 = [*Te*].

Das Tellur verhält sich zum Selen wie das Iod zum Brom. In einigen seiner physikalischen Eigenschaften gleicht es ganz den Metallen, und bildet so den Uebergang zu jenen Elementen; nach seinem chemischen Verhalten schliesst es sich aber eng an das Selen und somit auch an den Schwefel und das Oxygen an.

Vorkommen. Das Tellur kommt nur in sehr geringer Menge in der Natur vor. In der Regel verbunden mit Gold, Silber, Blei und Wismuth, zuweilen aber auch gediegen, d. h. als Element.*

Das Tellur wurde schon 1798 von *Klaproth* entdeckt und als Element erkannt.

Das meiste Tellur wird aus den siebenbürgischen Golderzen gewonnen; auf seine Reindarstellung, welche sehr umständlich ist, kann hier aber nicht näher eingegangen werden.

Eigenschaften. Das geschmolzene Tellur ist vollkommen metallisch glänzend, fast silberweiss, spröde, von krystallinischem Gefüge (krystallisirt rhomboëdrisch). Specifisches Gewicht: 6,258. Es leitet die Elektricität ziemlich gut, ist leicht schmelzbar und in starker Glühhitze flüchtig. Seine Sublimation wird durch einen Hydriumgasstrom sehr erleichtert. Aus seinen Verbindungen (in wässriger Lösung) wird durch Schwefeldioxyd das Tellur als schwarzes amorphes Pulver gefällt.

Eigenschaften.

Wesentlich unterscheidet sich dieses Element von den Metallen dadurch, dass es sich, wie Schwefel und Selen, in Hydriumsulfat löst und sich daraus durch Wasserzusatz wieder unverändert abscheidet.

A. Verhalten gegen die elektropositiven Elemente.

Mit den Metallen vereinigt sich das Tellur direct zu den Sulfüren und

* Das Tellur ist fast immer von Selen begleitet, und da man das erstere, welches schon länger bekannt war, nach Tellus (Erde) benannt hatte, gab man dem letztern den Namen Selen — von Σελήνη (Mond).

Selenüren analogen Tellurüren: Me_2Te. Die in Wasser löslichen Tellurüre lassen durch den Einfluss des Oxygens der Luft das Tellur fallen. Tellurüre.

Hydriumtellurür: H_2Te; Tellurwasserstoff: [*HTe*]. Wird aus dem Zinktellurür wie das Hydriumsulfür aus dem Zink- oder Eisensulfür erhalten.

Das Hydriumtellurür ist ein farbloses Gas, welches dem Hydriumsulfür sehr ähnlich riecht. — Die Dichte des Gases wurde durch den directen Versuch als 65 gefunden. Diese Hydrium-Tellurverbindung muss wegen ihrer Analogie mit dem Hydriumsulfür und -Selenür die Formel: H_2Te erhalten, und da, wie wir beim Tellurdioxyd zeigen werden, das Mischungsgewicht des Tellurs = 128 zu setzen ist, so ergiebt sich, dass in dem Hydriumtellurürgas die 3 Volume seiner gasigen Bestandtheile auf 2 Volume condensirt sind: $\frac{128 + 2}{2} = 65$. Die Dichte des Tellurgases berechnet sich daher, mit seinem Mischungsgewicht übereinstimmend, zu 128.

Von Wasser wird das Hydriumtellurür absorbirt, aus der Lösung scheidet sich bei Zutritt der Luft das Tellur ab. Gegen in Wasser gelöste Salze verhält sich das Hydriumtellurür wie das entsprechende Sulfür oder Selenür. Gehört das Metall zu den negativeren, so scheidet sich ein unlösliches Tellurür ab.

B. Verhalten gegen die elektronegativen Elemente.

a. Tellur und die Monode.

α. Chlor und Tellur.

Tellur und Chlor vereinigen sich nach zwei Verhältnissen.

Tellurchlorid: $TeCl_2$; Tellurchlorür: [*TeCl*]. Wird gewonnen durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Tellur. Schwarze erdige Masse: leicht schmelzbar und flüchtig, ein gelbes Gas bildend. — Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an.

Tellurtetrachlorid: $TeCl_4$; Tellurchlorid: [*TeCl₂*]. Entsteht, wenn bei gelindem Erhitzen Tellur mit überschüssigem Chlor behandelt wird.

Krystallinische Masse, leicht schmelzbar, nicht sehr flüchtig. Ist als das Analogon des Tellurdioxyds zu betrachten. Zersetzt sich mit Wasser in Hydriumchlorür und Hydriumtellurit: $TeCl_4$ u. $3\,H_2O$ giebt $4\,HCl$ u. H_2TeO_3.

β. Brom und Tellur.

Tellurbromid: $TeBr_2$; der entsprechenden Chlorverbindung ganz ähnlich.

Tellurtetrabromid: $TeBr_4$. Ist ebenfalls der entsprechenden Chlorverbindung sehr ähnlich. Es ist starr, schmilzt zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. In wenig Wasser mit gelber Farbe löslich. Bei Zugabe von mehr Wasser wird die Lösung farblos, ein Zeichen, dass das Bromid im Anfang als solches im Wasser gelöst ist — wodurch sich das Tellur an die Metalle anreiht — und erst durch mehr Wasser in farbloses Hydriumbromür und Hydriumtellurür zersetzt

wird. Wird die Lösung des Bromid in Wasser über Schwefelsäure verdunstet, so krystallisirt dasselbe mit Krystallwasser in rubinrothen Krystallen.

Das Tellurbromid giebt mit einigen Bromüren ausgezeichnet schön krystallisirte Salze, deren generelle Formel: $Me_2 Te (Br_2)_3$ ist und die wir daher als die Analoga der Tellurite betrachten, in welchem die 6 Mgte. des Monods die Function der 3 Mgte. des diodigen Oxygens haben.

γ. Iod und Tellur.

Bei gelindem Erhitzen von Tellur mit Iod, bis sich das überschüssige Iod verflüchtigt hat, hinterbleibt

Telluriodid: $Te I_2$, als glänzend schwarze in krystallinischen Flocken sublimirbare Masse.

Tellurtetraiodid: $Te I_4$. Kann nicht durch directe Vereinigung der Elemente erhalten werden. Es entsteht durch Behandlung von Tellurdioxyd mit Hydriumiodür: $Te O_2$ u. $4 HI$ giebt $2 H_2 O$ u. $Te I_4$. — Schwarze Körner, sehr leicht zersetzbar. — Giebt mit Iodüren Salze der generellen Formel: $Me_2 Te (I_2)_3$. Auch hierin, sowie durch die Salze der Formel: $Me_2 Te (Br_2)_3$, tritt der metallische Charakter des Tellurs deutlich hervor.

δ. Fluor und Tellur.

Tellurtetrafluorid: $Te F_4$; wird durch Behandeln von Tellurdioxyd und Hydriumfluorür erhalten.

b. Tellur und die Diode.

α. Oxygen und Tellur.

Tellur vereinigt sich mit dem Oxygen direct, es verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit blauer Flamme zu

Tellurdioxyd: $Te O_2$; Tellurigsäureanhydrid: [$Te O_2$]. Diess Oxyd krystallisirt in farblosen Oktaëdern, schmilzt in der Glühhitze zu einer dunkelgelben Flüssigkeit; ist bei starker Hitze sublimirbar.

Mit Oxüren vereinigt sich das Tellurdioxyd zu Salzen. Die daraus her-
Tellurite. vorgehenden Tellurite haben die generelle Formel: $Me_2 Te O_3$ und sind die Analoga der Selenite und Sulfite. Gegen lösliche Oxüre verhält sich das Tellur wie das Selen und der Schwefel. Es entsteht beim Erwärmen eine rothe Flüssigkeit, welche neben dem Tellurit auch Tellurür enthält. Beim Erkalten oder Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich das Tellur wieder ab, und die Lösung wird farblos, indem das Metall des Tellurürs auf das Tellurit zersetzend wirkt. Diesen interessanten Vorgang veranschaulicht folgendes Schema: $6 Na H O$ u. $3 Te$ geben $3 H_2 O$ u. $Na_2 Te O_3$ u. $2 Na_2 Te$ und umgekehrt: $2 Na_2 Te$ u. $Na_2 Te O_3$ geben $3 Te$ u. $3 Na_2 O$, welche sich mit Wasser zu $6 Na H O$ vereinigen. — Durch Behandeln der wässrigen Lösung des Natriumtellurits mit Hydriumsulfat entsteht leicht lösliches Natriumsulfat und schwer lösliches

Hydriumtellurit: $H_2 Te O_3$ (Hydrat der tellurigen Säure: [$Te O_2, H O$]), welches sich als weisse voluminöse Masse abscheidet. — In

Wasser schwer löslich; die wässrige Lösung wird schon bei 40° zersetzt, indem sich Tellurdioxyd als Niederschlag ausscheidet. (Die Zersetzung ist der des Hydriumsulfits analog, dort aber entweicht das Dioxyd als Gas). — Das Hydriumtellurit lässt sich auch einfach durch Oxydation vom Tellur mittels Hydriumnitrat erhalten.

Das Hydriumtellurit ist in Lösungen der Hydriumsalze, z. B. Hydriumsulfat oder Hydriumchlorür leichter löslich als in Wasser. Ueber die Art und Weise, wie man sich die verschiedenen Elemente in einer solchen Lösung vereinigt zu denken hat, lässt sich gegenwärtig noch nichts mit Bestimmtheit sagen. Giebt man zu einer solchen Lösung Zink, so wird durch das sich entwickelnde Hydrium das Tellur abgeschieden. Ebenso scheidet das Schwefeldioxyd, indem es in Hydriumsulfat übergeht, das Tellur als schwarzes Pulver aus dieser Lösung ab. (Vergleiche Selen). Durch Hydriumsulfür wird aus den Lösungen des Hydriumtellurits Tellurdisulfid, $Te\,S_2$, als braunes Pulver gefällt.

Das Mischungsgewicht des Tellurs wurde aus der Zusammensetzung des Tellurdioxyds bestimmt. Es wurden 2,881 Grm. Tellur mittels Salpetersäure in Hydriumtellurit verwandelt und diess durch Erhitzen in Dioxyd übergeführt. Das erhaltene Oxyd wog 3,600 Grm., in welchem also auf 2,887 Grm. Tellur 0,719 Grm. Oxygen enthalten sind. Da nun dieses Oxyd wegen seiner Analogie mit dem Selendioxyd die Formel: $Te\,O_2$ erhalten muss, so berechnet sich nach obigem Resultat der Analyse das Mischungsgewicht des Tellurs zu $\frac{2{,}881}{0{,}719} \cdot 32 = 128$.

Tellutrioxyd: $Te\,O_3$. Wird durch Erhitzen des Hydriumtellurats erhalten, es entweicht Wasser und das Trioxyd bleibt zurück. Das Tellurtrioxyd ist in Wasser ganz unlöslich und vereinigt sich nicht direct mit demselben; unterscheidet sich hierdurch also wesentlich von dem Schwefeltrioxyd. Mit den übrigen in Wasser löslichen Oxüren bildet es die den Sulfaten analogen Tellurate: $Me_2\,Te\,O_4$. Tellurate.

Hydriumtellurat: $H_2\,Te\,O_4$; Hydrat der Tellursäure: $[Te\,O_3, HO]$. Man erhält dieses Salz durch die Wechselwirkung des Bariumtellurats und Hydriumsulfats. — In kaltem Wasser ist das Hydriumtellurat wenig, in heissem dagegen leicht löslich. Aus dieser Lösung krystallisirt es in sechsseitigen Prismen mit 2 Mgtn. Krystallwasser: $H_2\,Te\,O_4 + H_2O$. Diese zwei Mischungsgewichte Wasser entweichen bei 100°; in stärkerer Hitze hinterbleibt unter Wasserbildung das Trioxyd: $H_2\,Te\,O_4$ giebt H_2O u. $Te\,O_3$.

β. Schwefel und Tellur.

Tellur und Schwefel können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden.

Tellurdisulfid: $Te\,Se_2$, wird durch Wechselwirkung von Hydriumtellurits und Hydriumsulfür als braunes amorphes Pulver erhalten: $H_2\,Te\,O_3$ u. $2\,H_2S$ giebt $3\,H_2O$ u. $Te\,S_2$.

Auch ein Tellurtrisulfid ist bekannt.

Ueber die Verbindungen zwischen Selen und Tellur ist noch nichts bekannt.

Vergleichung der elektronegativen Diode.

Vergleichen wir zunächst die Mischungsgewichte der Elemente dieser Gruppe: $O = 16$; $S = 32$; $Se = 79$; $Te = 128$, so finden wir, dass hier dieselbe Gesetzmässigkeit stattfindet, die wir in Betreff der Monode kennen lernten. Das Mgt. des Oxygens ist hier genau die Hälfte von dem des nächsten Elements, des Schwefels, und das Mgt. des Selens ist nahezu das arithmetische Mittel aus dem Mgt. des Schwefels und Tellurs; denn $\frac{32 + 128}{2} = 80$. Ausserdem mag noch darauf hingewiesen werden, dass das Mgt. des Schwefels das 2fache, das des Selens nahezu das 5fache und das des Tellurs das 8fache des Mgts. des Oxygens ist. (Aehnliche Verhältnisse stellen sich bei der Gruppe der Monode heraus). Auch in dieser Gruppe bemerken wir, dass dem permanent gasförmigen Oxygen das kleinste, dem wenigst flüchtigen Tellur dagegen das grösste Mischungsgewicht eigen ist.

Die Verbindungen der elektronegativen Monode mit den monodigen Metallen haben als generelle Formel: Me F, worin F ein Mgt. irgend eins der Monode bezeichnet und in den entsprechenden Hydriumsalzen ist mit 1 Vol. Hydriumgas 1 Vol. des Monods ohne Condensation verbunden.

In den Verbindungen der elektronegativen Diode mit den monodigen Metallen sind dagegen auf 1 Mgt. des Diods 2 Mgte. Metall enthalten. Ihre generelle Formel ist daher: Me_2O, wenn O ein Mgt. irgend eines Diods bezeichnet. In den entsprechenden gasförmigen Hydriumverbindungen sind 2 Vol. Hydriumgas und das 1 Vol. Diod auf 2 Volumina condensirt.

Die Monodsalze enthalten auf 1 Mgt. des Monods nur 1 Mgt. Metall; als Beispiele geben wir die Formeln des Hydriumchlortes: $H\,Cl\,O_4$ und des Kaliumchlorets: $K\,Cl\,O_4$.

Die Diodsalze dagegen enthalten auf 1 Mgt. des elektropositivern Diods stets 2 Mgte. Metall. Als Beispiele mögen die Formeln des Hydriumsulfats: $H_2\,S\,O_4$ und des Kalium-Hydriumsulfats: $K\,H,\,S\,O_4$ dienen.

III. Gruppe.

Die elektronegativen Triode: Nitrogen, Phosphor, Arsen und Antimon.

Das Nitrogen nimmt in dieser Gruppe dieselbe Stelle ein wie das Fluor und Oxygen in den beiden vorhergehenden Gruppen.

Nitrogen.

Mgt: 14 = N; Atgt: 14 = [*N*].

Syn. **Nitrogenium, Stickstoff, Stickgas, Azote.**

Vorkommen. Das Nitrogen kommt im freien Zustand als Element in der Natur vor. Die Atmosphäre ist ein Gemenge von ungefähr 4 Volumtheilen Nitrogengas und 1 Volumtheil Oxygengas. In der anorganischen Natur findet sich das Nitrogen hauptsächlich im Kali- und Natronsalpeter (Kalium- und Natriumnitrat) und einigen Ammoniumsalzen. — Das Nitrogen ist ein wesentlicher Bestandtheil aller thierischen und der meisten pflanzlichen Organe und findet sich daher in vielen aus dem Thier- und Pflanzenreich abstammenden Producten. Ausserdem sind gewisse Verbindungen des Nitrogens nie fehlende Bestandtheile der Ackererde.

Geschichte. Bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts waren die Kenntnisse über die verschiedenen Gase sehr mangelhaft. Erst nach dieser Zeit tritt die Vorstellung auf, dass die atmosphärische Luft gewisse Beimengungen enthalten müsse, die bei dem Athmen und Verbrennen vorzugsweise wirksam seien. — *Van Helmont* († 1644) bemerkt zuerst, dass, wenn man ein Licht in einem Gefässe brennen lässt, dessen Oeffnung nach unten gekehrt ist und sich unter Wasser befindet, das Wasser in das Gefäss emporsteigt und dass das Licht bald von selbst erlischt. *Mayow* gab 1669 an, dass beim Athmen und Verbrennen eine Luft zurückbleibt, welche zur Unterhaltung dieser Processe unfähig ist, und hob hervor, dass nicht die ganze Luft zur Respiration und Verbrennung tauglich sei. Auch versuchte er zu beweisen, dass beim Athmen Theile der Luft von dem Blute aufgenommen werden und dass dadurch eine Gährung entstehe, welche mit Wärmeentwicklung verbunden sei, ähnlich wie die Kiese sich bei der Aufnahme jener Lufttheilchen erhitzen.— Auch *Boyle* sprach sich 1692 dahin aus, dass durch das Athmen Etwas aus der Luft weggenommen würde, aber über die Natur dieses Etwas, so wie über den Rückstand enthielt er sich aller nähern Angaben und Vermuthungen. Erst 1710 zeigte *Hawsbee*, dass Luft, welche über in Röhren eingeschlossene glühende Metalle gestrichen war, unathembar wird und das Verbrennen nicht mehr unterhalten kann. — Hiermit war eigentlich die Entdeckung des Nitrogens gemacht, wenn auch noch nicht vollig erkannt, dass dasselbe ein wesentlicher Bestandtheil der Luft sei. Allein alle diese Angaben wurden nicht weiter berücksichtigt, sondern kamen fast völlig in Vergessenheit.

Im Jahre 1772 entzündete *Priestley* Kohlen, welche sich in einem mit Luft erfüllten durch Wasser abgesperrten Gefässe befanden, mittels eines Brennspie-

gels. Er fand: 1) dass sich sogenannte fixe Luft bildete, welche durch Lauge beseitigt wurde, 2) dass das Volum der Luft nach dem Verbrennen der Kohle und Beseitigen der fixen Luft $\frac{4}{5}$ des angewandten Volums betrug, 3) dass die rückständige Luft nun zum Verbrennen und Athmen nicht mehr tauglich war. Er betrachtete aber weder den Rückstand noch das Fünftel der Luft, welches beim Verbrennen der Kohlen zur Bildung von fixer Luft verbraucht wurde, als besondere Bestandtheile der Atmosphäre. — Als derselbe Forscher 1774 durch Erhitzen des rothen Quecksilberoxyds ein Gas erhielt, welches wir jetzt als Oxygen kennen, kam er auf die Idee, zu versuchen, ob durch Erhitzen der rothen Mennige, welche auf ganz ähnliche Weise wie das Quecksilberoxyd, durch Erhitzen des Bleis an der Luft erhalten war, nicht ebenfalls dieses Gas auftritt. Seine Vermuthung bestätigte sich und er zog daraus den richtigen Schluss, dass diese Luftart das eigentliche Unterhaltungsmittel des Athmens und Verbrennens sei, und einen Bestandtheil der gewöhnlichen Luft bilde.

In demselben Jahre zeigte *Rutherford*, dass abgeschlossene Luft durch die Athmung nicht nur durch Ueberladung mit schädlichen Gasen verdorben werde, sondern dass sie überhaupt einen Bestandtheil enthalte, welcher zur Athmung und Verbrennung an sich untauglich sei. Er bewies diess dadurch, dass er aus der Luft, in welcher Thiere geathmet hatten, die durch das Atmen entstandene fixe Luft entfernte und zeigte, dass in dem Rückstande die Flamme erlischt und Thiere ersticken.

Zwischen 1774 und 1775 stellte *Scheele* Versuche über die Zusammensetzung der Luft an. Er liess auf Luft, welche sich in verschlossenen Gefässen befand, gewisse leicht oxydirbare Körper einwirken und fand, wenn er dann diese Gefässe unter Wasser öffnete, dass gegen $\frac{1}{5}$ der Luft verschwunden war. Die rückständigen $\frac{4}{5}$ Luft nannte *Scheele*, weil sie zur Verbrennung und Athmung untauglich waren: verdorbene Luft.

Früher schon hatte dieser Forscher das Oxygengas, welches er Feuerluft nannte, erhalten, und gefunden, dass durch Vermengen seiner verdorbenen Luft mit dieser Feuerluft eine Luftart entstand, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Luft hatte. Obgleich nun die beiden Bestandtheile der Luft für sich bekannt waren und durch Vermengen derselben gewöhnliche Luft künstlich zusammengesetzt werden konnte, so war man dennoch über das Wesen derselben sowie der Bestandtheile völlig im Unklaren, bis endlich *Lavoisier* im Jahre 1777 durch einen ewig denkwürdigen Versuch bewies, dass die atmosphärische Luft ein Gemenge ist von 1 Volum Oxygen und 4 Volumen eines andern Gases, welches er damals *mofette atmosphérique* nannte.

Lavoisier stellte den Versuch auf folgende Weise an. In einen gläsernen Kolben mit langem S förmig gebogenem Halse wurde Quecksilber gebracht; das Ende des S förmigen Halses tauchte in ein Gefäss mit Quecksilber, jedoch so, dass die Mündung des Halses noch weit über das Niveau des Quecksilbers hervorragte und über dieselbe wurde nun eine Glasglocke so gestürzt, dass ihr Rand unter das Quecksilber zu liegen kam, so dass dadurch die Luft im Kolben und in der Glasglocke gegen aussen abgeschlossen war. Figur 78 zeigt den von *Lavoisier* angewandten Apparat. Als nun das Quecksilber im Kolben bis auf den



Fig. 78.

Grad erhitzt wurde, bei welchem die Bildung des rothen Quecksiberoxyds vor sich geht, bemerkte *Lavoisier*, dass das Niveau des Quecksilbers in der Glocke stieg, dass also durch die Bildung des Quecksilberoxyds sich die Quantität der im Apparat enthaltenen Luft vermindert. Diese Volumenverminderung wurde nach und nach geringer und als durchaus keine Abnahme mehr bemerkt werden konnte, wurde der Versuch unterbrochen uud durch genaues Messen gefunden, dass die Luft durch die Bildung des Quecksilberoxyds nahezu um $\frac{1}{5}$ Volum abgenommen hatte, sowie dass nach Zerlegung des gewonnenen Quecksilberoxyds durch Wärme genau wieder so viel Luft erhalten wurde, als während des Versuchs verschwunden war und diese Luft erwies sich als reines Oxygengas. — Durch Vermengen von 1 Vol. dieses Oxygengases mit 4 Vol. des im Apparat rückständigen Gases erhielt *Lavoisier* ein Luftgemenge, welches alle Eigenschaften der gewöhnlichen atmosphärischen Luft hatte und hiermit war also der unumstössliche Beweis geliefert, dass die atmosphärische Luft ein Gemenge von nahezu 1 Vol. Oxygen und 4 Vol. eines andern zur Athmung und Verbrennung untauglichen Gases ist.

Zur Zeit als *Lavoisier* diese Untersuchung ausführte, betrachtete er die rückständige Luft selbst noch nicht als ein Element, aber schon 1787, als er eine neue Nomenclatur schuf, führte er dieses Gas als Element auf und gab demselben den Namen Azote (von *α privativum* und ζωή, Leben). Hiervon wurde der deutsche Name Stickstoff abgeleitet. — Als man später erkannte, dass dieses Element ein wesentlicher Bestandtheil des Salpeters (*Nitrum*) ist und also auch bei der Bildung derselben eine Rolle spielt, gab man ihm den Namen Nitrogenium. — Keiner dieser Namen ist passend; denn ausser Oxygen ist jedes Gas für das thierische Leben untauglich und könnte gleichfalls Azote oder Stickstoff genannt werden; ausserdem ist dieses Element für die Bildung des Salpeters von keiner andern Bedeutung als für die Bildung von tausend andern Verbindungen, welche dasselbe als Bestandtheil enthalten. — Der Name Azote ist hauptsächlich in Frankreich gebräuchlich, in England führt der Körper den Namen Nitrogen, in Deutschland Stickstoff. — Wir werden uns aus denselben Gründen, welche uns veranlassten, bei der Wahl zwischen Oxygen und Sauerstoff dem erstern Namen den Vorzug zu geben, auch hier für den aus dem Lateinischen abgeleiteten Namen Nitrogen entscheiden.*

Darstellung. Das Nitrogengas wird in der Regel dadurch erhalten, dass einer abgeschlossenen Quantität atmosphärischer Luft das Oygen entzogen wird. Diess kann man auf verschiedene Weise bewerkstelligen.

1) Man glüht Eisen oder Kupfer in einem Strom trockner atmosphärischer Luft. Das Metall absorbirt das Oxygen und hinterlässt reines Nitrogengas. — Hierzu dient der Figur 79 abgebildete Apparat. Die Glasröhre im *Liebig*'schen Kohlenofen ist mit Kupfer oder Eisen in Form von ganz dünnen Drähten oder Drehspänen gefüllt. Das Gasometer enthält gewöhnliche Luft, welche durch Schwefelsäure getrocknet wird. Das aus der Gasleitungsröhre entweichende reine Nitrogengas kann entweder über Quecksilber, oder wie es die Figur zeigt, über Wasser aufgefangen werden.

2) Man verbrennt in einem durch Wasser abgeschlossenen Raum Phosphor. Zu dem Ende bringt man in eine pneumatische Wanne (Figur 80) einen Kork,**

* Noch besser wäre es, den Namen Nitrogen in Nitren abzukürzen.

** Man wird gut thun, in den Rand des Korkes 3 Drähte, welche am andern Ende kleine Korke tragen, radial einzustecken, damit sich der brennende Phosphor immer in der Mitte der Glocke befinde.

auf welchem ein Porzellanschälchen mit einem Stück brennenden Phosphors steht und bedeckt das Ganze mit einer Glasglocke. Der Phosphor, indem er

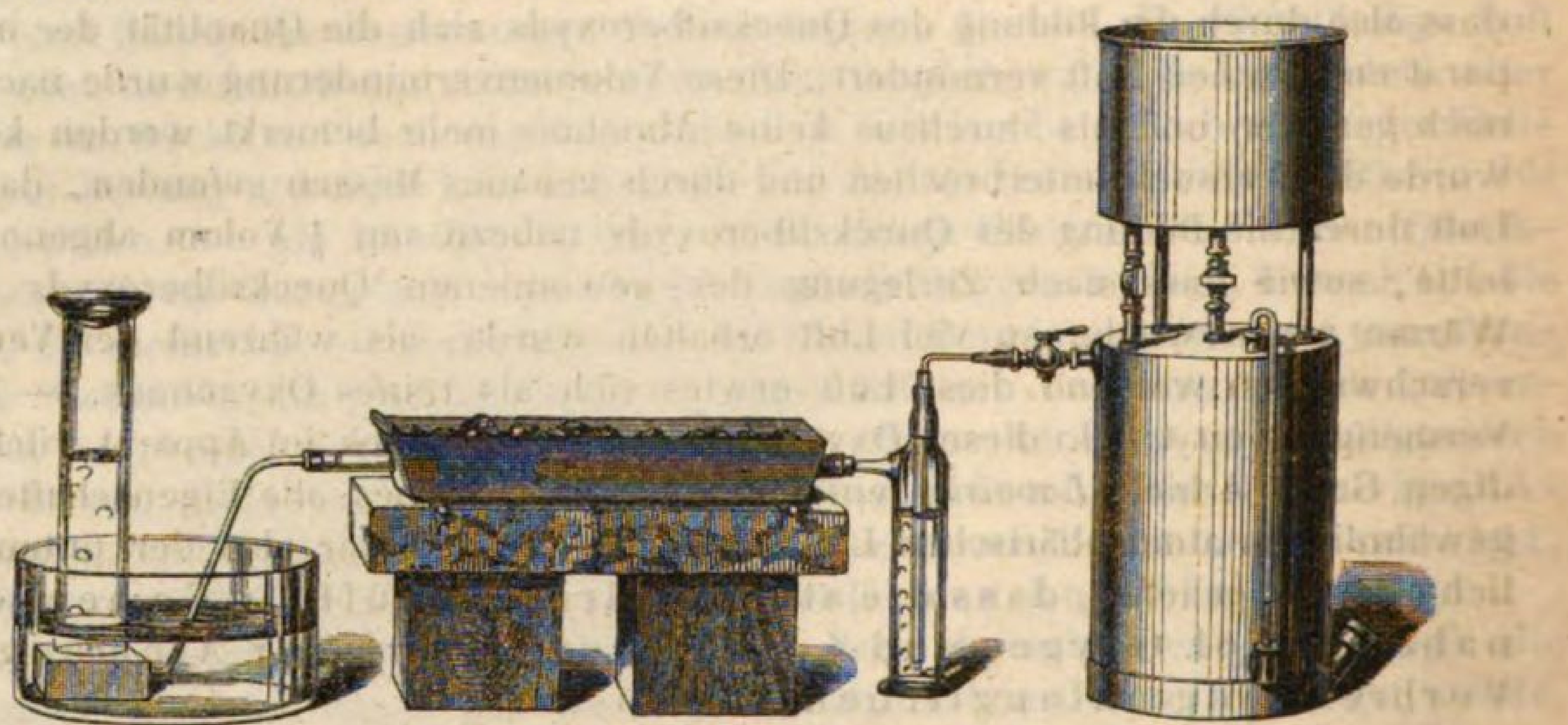


Fig. 79.

verbrennt, absorbirt das Oxygen und hinterlässt das Nitrogen. Man sieht hier zugleich, dass während der Phosphor verbrennt, das Wasser in die Glocke emporsteigt, ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Raumes erfüllend. (Der Phosphor erlischt schon, bevor alles Oxygen entzogen ist. Das so erhaltene Nitrogen ist daher nicht vollkommen rein, kann aber für alle Versuche, die damit angestellt werden sollen, als rein betrachtet werden).

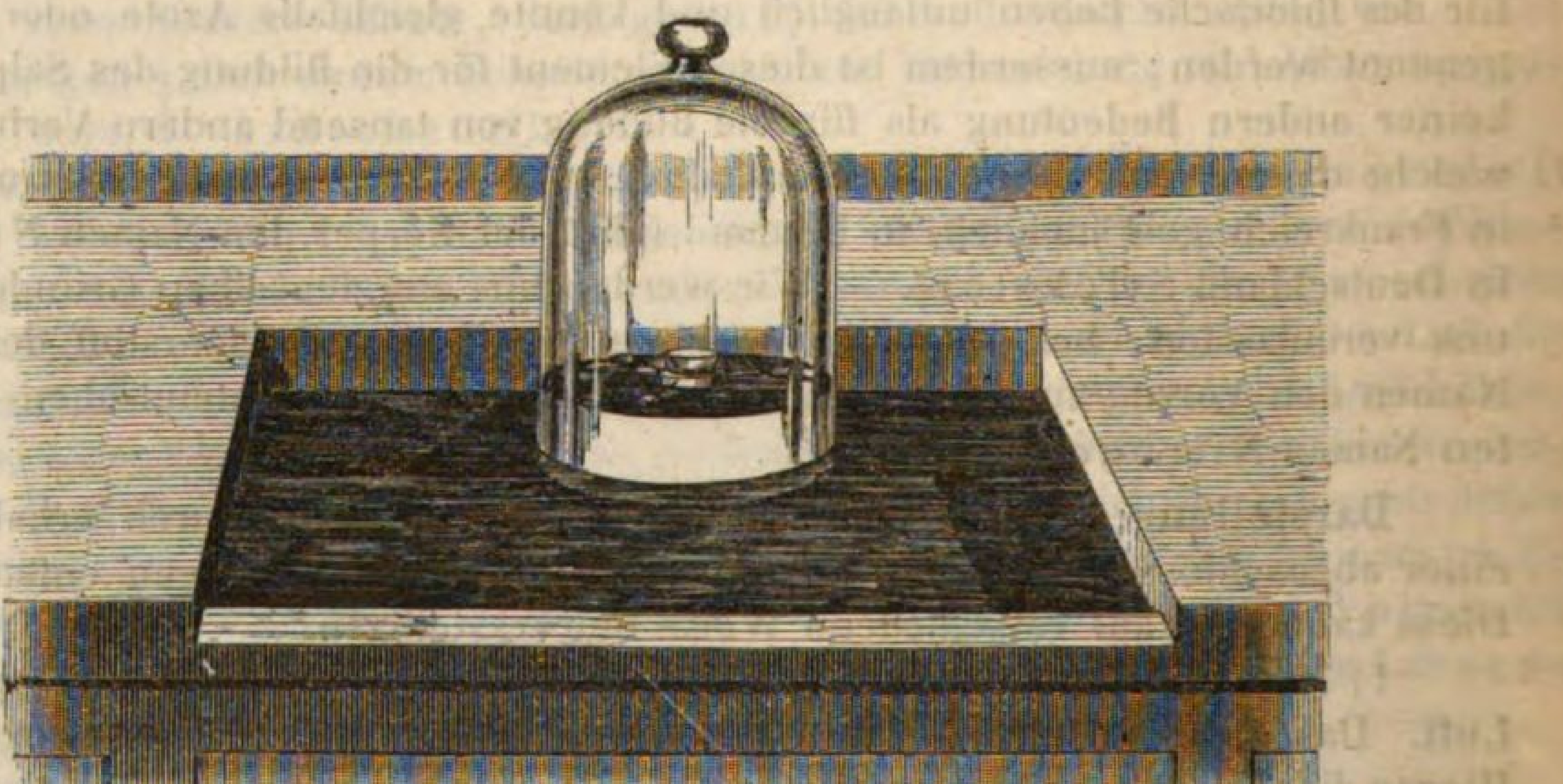


Fig. 80.

3) Auf sehr einfache Weise und sehr rein kann das Nitrogen durch Erhitzen des Ammoniumnitrits, sowie durch die Einwirkung von Chlor auf Ammoniak erhalten werden Näheres über beide Methoden siehe unter Ammoniumnitrit und Ammoniak.

Physik. Eigenschaften.

Physik. Eigenschaften. Das Nitrogen ist ein permanentes Gas. Dichte: 14. (Daraus berechnet sich sein specifisches Gewicht auf Luft = 1 bezogen als 0,9688; durch den directen Versuch wurde es als 0,971 gefunden).

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Das freie Nitrogen ist vor Allem durch seine Indifferenz gegen andere Stoffe ausgezeichnet. Es ist geschmack- und geruch-

los; kann weder das Verbrennen noch Athmen unterhalten. Nur Bor und Titan vereinigen sich mit Nitrogen in der Glühhitze direct und es kann auf diese Weise sogar aus der atmosphärischen Luft das Nitrogen entfernt werden. Ebenso wird deren Nitrogen von einem Gemenge aus Kohle und den Oxüren sehr stark elektropositiver Metalle aufgenommen, indem sich sogenannte Cyanmetalle bilden: K_2O u. 3 C u. 2 N giebt CO u. 2 K (CN).

Lässt man durch feuchte atmosphärische Luft elektrische Funken schlagen, so vereinigt sich das Nitrogen mit dem Oxygen und Wasser zu Hydriumnitrat, HNO_3. Hiervon Näheres weiter unten.

Bringt man in einen mit Nitrogen gefüllten Cylinder einen brennenden Körper, so erlischt derselbe augenblicklich. Thiere sterben im Nitrogengas an Erstickung, d. h. aus Mangel an Oxygen; denn das Nitrogen hat keinen direct schädlichen Einfluss. — Von Wasser wird das Gas nur in geringer Menge absorbirt.

Wegen des indifferenten Verhaltens giebt es keine Reaction, durch welche sich das Nitrogen direct erkennen liesse. Man muss sich daher meistens damit begnügen, nachzuweisen, dass das fragliche Gas keines der andern bekannten Gase ist.

Mischungsgewicht, siehe Ammoniumchlorür und Silbernitrat.

A. Verbindungen des Nitrogens mit den elektropositiven Elementen.

Nur die Verbindung des Nitrogens mit dem Hydrium ist genau und vollständig untersucht. Die Kenntniss der Verbindungen des Nitrogens mit den übrigen Metallen ist noch sehr unvollkommen. Wir beschränken uns deshalb auch hier fast ausschliesslich auf die Betrachtung der Hydrium-Nitrogenverbindung und verweisen in Betreff der Verbindungen mit den übrigen Metallen auf deren specielle Betrachtung.

Hydriumnitrür: H_3N; Ammoniak: $[H_3N]$. (Stickstoffwassertoff). Der Trivialname Ammoniak findet ausschliesslich in der Chemie Anwendung. Wir werden uns desselben der Kürze wegen vornehmlich bedienen, und den hier eingeführten wissenschaftlichen Namen nur dann gebrauchen, wenn es sich um Erklärung der Processe oder Hervorhebung von Analogien handelt.

Bildung. Nitrogen und Hydrium vereinigen sich auf keine Weise direct mit einander. Leitet man aber ein Gemenge von Hydriumgas und einer gewissen Nitrogen-Oxygenverbindung, welche wir weiter unten als Nitrogenmonoxyd: NO näher betrachten werden, über erwärmten Platinschwamm, so bildet sich Hydriumoxür und Hydriumnitrür: NO u. 5 H giebt H_2O u. H_3N. Man kann annehmen, dass das Hydrium dem Oxyde zunächst das Oxygen entzieht, und dass das dadurch freiwerdende Nitrogen sich mit dem durch die Berührung mit dem Platin modificirten Hydrium (stärker elektropositiven Hydrium) zu Hydriumnitrür vereinigt.

Werden nitrogenhaltige organische Stoffe mit einem Ueberschuss von Natrium- oder Calciumhydrat geglüht, so tritt Hydriumnitrür auf und Natrium- oder Calciumcarbonat bleibt zurück. Durch die Bildung dieser letztern muss nämlich Hydrium frei werden, und diess vereinigt sich mit dem gleichzeitig auftretenden Nitrogen zu unserm Nitrür. — (Auf diesem Verhalten fusst die Bestimmung des Nitrogens in organischen Stoffen).

Ausserdem bildet sich in sehr vielen Fällen, wenn leicht oxydirbare Stoffe mit Luft und Wasser zugleich in Berührung sind, Hydriumnitrür: z. B. wenn Eisen an der Luft rostet.

Ueber die Bildung der sogenannten Ammoniakverbindungen siehe Ammonium.

Darstellung. Das Ammoniak wird fast ausschliesslich durch Wechselzersetzung von Calciumoxür: Ca_2O (Aetzkalk) und Ammoniumchlorür: $(H_4N)Cl$ (Salmiak) dargestellt. Es bildet sich dabei Calciumchlorür, Hydriumoxür und das Hydriumnitrür entweicht als Gas. Die Umsetzung erfolgt daher nach folgendem Schema: $2\,(H_4N)Cl$ u. Ca_2O giebt $2\,CaCl$ u. H_2O u. $2\,H_3N$.

Das Ammoniakgas wird in grosser Menge von Wasser absorbirt und muss daher über Quecksilber aufgefangen werden. Es dient hierzu der kleine Figur 81 abgebildete Apparat. Man füllt das Kölbchen mit einem Gemenge aus 2 Theilen ganz fein gepulvertem Kalk und 1 Theil Salmiak ungefähr bis zur Hälfte und giebt darauf gröblich gepulverten Kalk. Dieser letztere dient nur dazu, um das gleichzeitig mit dem Ammoniak auftretende Wasser zurückzuhalten. Die Reaction, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, wird durch Wärme unterstützt und wenn man annehmen kann, dass alle Luft aus dem Kölbchen verdrängt ist, wird das Gas über Quecksilber aufgefangen.

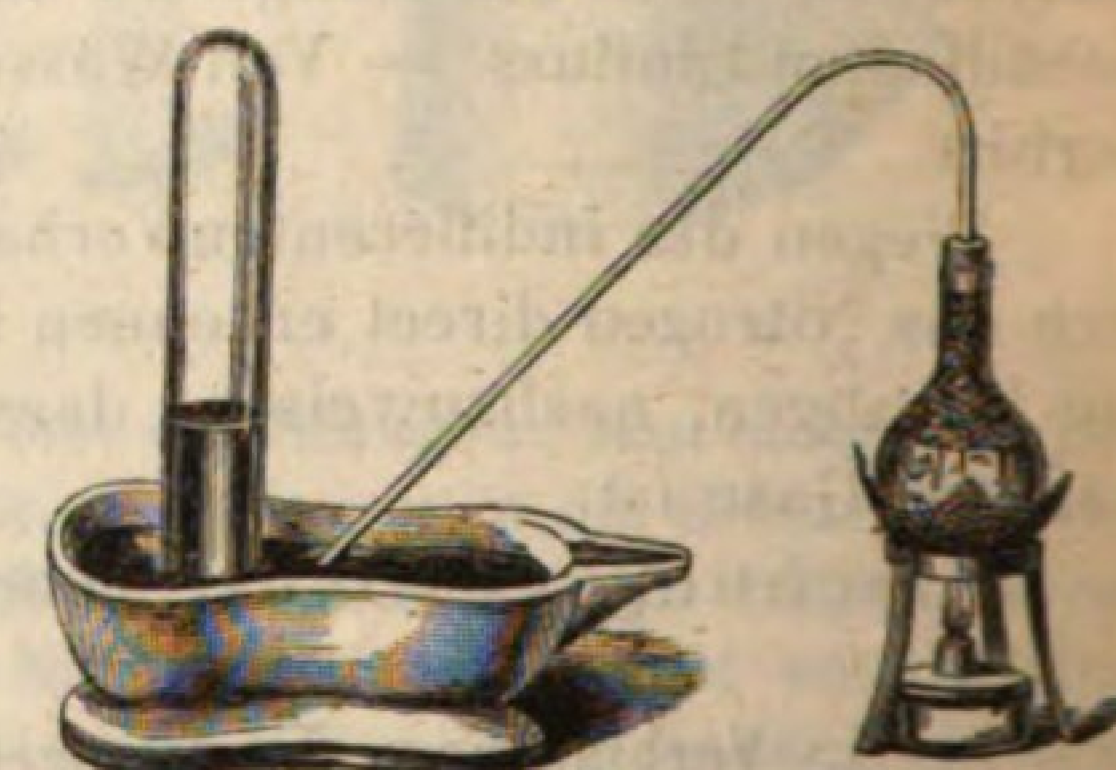


Fig. 81.

Physik. Eigenschaften.

Physik. Eigenschaften. Das Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Dichte: 8,5. Durch einen Druck von 6½ Atmosphären oder bei — 40° geht es in den flüssigen Zustand über. Gegen — 80° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse.

Die Condensation des Ammoniakgases lässt sich höchst einfach bewerkstelligen. Man bringt zu dem Zwecke in das verschlossene Ende einer gebogenen Glasröhre (Figur 82) Silberchlorür-Ammoniak: $H_3N, AgCl$ und schmilzt auch das andere Ende der Röhre vor der Lampe zu. Beim Erwärmen zersetzt sich das Silberchlorür-Ammoniak in Silberchlorür, AgCl, und Ammoniakgas, welches sich, da es nicht entweichen kann, durch seinen eigenen Druck condensirt. Nach dem Erkalten nimmt das Silberchlorür das Ammoniak wieder auf, so dass man mit derselben Röhre diesen Versuch beliebig oft wiederholen kann.

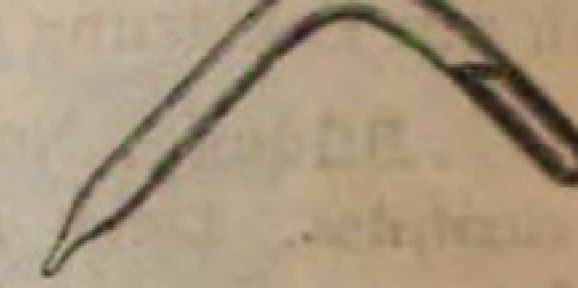


Fig. 82.

Gasdichte und Condensationsverhältnisse.

Bestimmung der Formel des Hydriumnitrürs. Das specifische Gewicht des Ammoniakgases wurde durch den directen Versuch als 0,597 (Luft = 1) gefunden. Daraus berechnet sich seine Dichte als 8,63. — Lässt man durch Ammoniakgas, welches über Quecksilber abgeschlossen ist, anhaltend elektrische Funken schlagen, so wird es in seine Bestandtheile, in Hydrium und Nitrogen zerlegt; das so erhaltene Gasgemenge nimmt genau das doppelte Volum des angewandten Ammoniakgases ein. Fügt man zu diesem Gasgemenge Oxygengas und lässt man nun einen

elektrischen Funken durch dasselbe schlagen, so bildet sich Wasser und der Rest des Gases besteht aus einem Gemenge von Nitrogen und Oxygen; denn es muss, um sicher alles Hydriumgas zu entfernen, ein Ueberschuss an Oxygen zugegeben werden. Wird hierbei messend verfahren, so lässt sich leicht das Verhältniss, in welchem Nitrogen und Hydrium im Ammoniak vereinigt sind, bestimmen. — Wir wollen annehmen, das Gemenge von Nitrogengas und Hydriumgas betrüge nach der Zersetzung durch die elektrischen Funken m C. C., zu diesen hätte man n C. C. Oxygen treten lassen und nachdem man nun einen elektrischen Funken durch das Gemenge schlagen liess, seien in der Röhre noch p C. C. Gas vorhanden, woraus dann folgt, dass sich m + n — p C. C. Gas zu Wasser vereinigten. Von diesen m + n — p C.C. sind $\frac{2}{3}$ Hydriumgas, welches im Ammoniak enthalten war. Die durch Zersetzung des Ammoniaks erhaltenen m C. C. bestanden demnach aus $\frac{2.(m+n-p)}{3}$ C.C. Hydriumgas und aus $m - \frac{2.(m+n-p)}{3}$ C. C. Nitrogengas.

Wird der Versuch auf diese Weise ausgeführt, so stellt sich heraus, dass im Ammoniak auf 1 Vol. Nitrogengas 3 Vol. Hydriumgas vorhanden sind und zwar auf 2 Volumen condensirt.* Wir geben daher dem Ammoniak die Formel: H_3N, und nennen es dem Hydriumoxür: H_2O und Hydriumchlorür: H Cl analog Hydriumnitrür. Sein Mischungsgewicht ist 17 und entspricht, wie es unser Gesetz verlangt 2 Vol. des Gases. (Eigentlich sollte dieser Körper Trihydriumnitrür genannt werden; da aber die Dreizahl schon in der triodigen Natur des Nitrogens begründet ist, so erscheint es als überflüssig, dasselbe noch speciell auszudrücken). Hydriumnitrür.

Nach der atomistischen Theorie nimmt man an, 1 Ammoniakatom bestehe aus 1 Atom Stickstoff und 3 Atomen Wasserstoff. Wollte man hier dieselben Gründe geltend machen, welche zur Annahme führten, dass im Wasser an 1 Sauerstoffatom 1 Wasserstoffatom angelagert sei, so müsste das Ammoniak die Formel H N′ erhalten und ein solches Stickstoffatom, N′, wäre = 4,66; denn 3 N′ = N = 14. Allein die Zusammensetzung anderer Verbindungen des Stickstoffs sprechen gegen diese Annahme, daher lässt man jene Gründe, welche für die Zusammensetzung des Wassers als [*HO*] entscheidend waren, hier nicht gelten und ist gezwungen, eine Formel anzunehmen, welche sich aus den Volumverhältnissen der Gase von selbst ergiebt.

Chem. Eigenschaften. Das Ammoniakgas hat einen eigenthümlichen Geruch; reizt die Augen heftig zu Thränen, ist nicht athembar, sondern greift die Athmungsorgane stark an, in sehr verdünntem Zustand kann es aber ohne Nachtheil eingeathmet werden. — Durch grosse Hitze, z. B. durch den elektrischen Funken oder dadurch, dass man das Ammoniak durch starkglühende Röhren leitet, wird es zersetzt. An der Luft ist es nur schwer brennbar. Mit Oxygengas gemengt wird es durch den elektrischen Funken zersetzt, indem sich Wasser und Nitrogengas bildet. Chem. Eigenschaften.

Ueber sein Verhalten zu den elektronegativen Monoden siehe weiter unten. Die stark elektropositiven Metalle verhalten sich gegen Ammoniak ganz

* Denn wie der Versuch zeigt, giebt 1 Vol. Ammoniak 2 Vol. Gasgemenge.

ähnlich wie gegen Wasser. Leitet man z. B. über schwach erwärmtes Natrium Hydriumnitrürgas, so entwickelt sich Hydrium und zurückbleibt Natrium-Dihydriumnitrür: Na u. H_3N giebt H u. NaH_2N. Wird dieses Natriumdihydriumnitrür für sich stark erhitzt, so entweicht Hydriumnitrür und zurückbleibt Natriumnitrür: 3 NaH_2, N giebt Na_3 N u. 2 H_3 N. (Ganz analog ist die Reaction, wenn z. B. Kupfer-Hydriumoxür erhitzt wird: 2 Cu H O giebt Cu_2 O u. H_2 O).

Nitrüre.

Verhalten des Hydriumnitrürs zu den monodigen Hydriumsalzen.

Hydriumnitrür und Hydriumchlorürgas vereinigen sich direct zu einem weissen Körper, der alle Eigenschaften eines Chlorürs hat. Die neue Verbindung wird gewöhnlich Chlorammonium oder salzsaures Ammoniak genannt; wir dagegen werden sie ausschliesslich Ammoniumchlorür nennen. Der Trivialname der Verbindung ist Salmiak. Der Versuch, welcher diesen interessanten Vorgang zeigt, wird auf folgende Weise angestellt. Man wählt zwei gleiche Cylinder aus und füllt den einen mit Hydriumchlorür, den andern mit Ammoniakgas, bedeckt beide mit Glasplatten * und stellt den mit Hydriumchlorür gefüllten Cylinder umgekehrt auf den andern Cylinder, so dass sich die Oeffnungen derselben genau decken. Zieht man nun die aufeinanderliegenden Glasplatten, welche die beiden Cylinder trennen, horizontal zwischen denselben heraus, wodurch die Cylinder mit ihren Rändern direct auf einander zu stehen kommen (Figur 83), so vereinigen sich die Gase unter starker Wärmeentwicklung zu starrem Ammoniumchlorür, welches sich als dicke Kruste in der Nähe der Berührungsstelle der beiden Cylinder ansetzt. ** (Durch das entstandene Ammoniumchlorür sind die beiden Cylinder ganz fest zusammengekittet und es erfordert einigen Kraftaufwand, sie zu trennen, wozu aber auch der luftleere Raum, welcher sich durch die Condensation des Inhalts gebildet hat, das Seinige beiträgt).

Ammonium-chlorür.



Fig. 83.

Das Ammoniakgas und Hydriumchlorürgas vereinigen sich sich nach gleichen Volumen zu Ammoniumchlorür. Die Dichte des Ammoniumchlorürgases wurde durch den directen Versuch als 13 gefunden und daraus geht hervor, dass sich Ammoniak und Hydriumchlorür ohne Condensation vereinigen; denn 1 Vol. Hydriumchlorürgas entspricht 18,25 und 1 Vol. Ammoniakgas 8,5 Gewichtseinheiten

* Man bewerkstelligt die Füllung durch directes Einleiten der getrockneten Gase. Da aber das Ammoniak leichter ist, wie die atmosphärische Luft, so muss der Cylinder während des Einleitens des Gases umgekehrt, d. h. mit seiner Oeffnung nach unten gehalten und das Ammoniak durch eine lange Gasleitungsröhre, welche bis an den Fuss des Cylinders emporreicht, eingeleitet werden.

** Wegen der bei der Vereinigung der Gase freiwerdenden Hitze ist es nöthig, die Hand, mit welcher die Glasplatte weggezogen wird, durch einen dicken Handschuh oder dergleichen vor Verbrennung zu schützen.

und die Dichte der Verbindung ist daher, da keine Condensation stattfindet, $= \frac{18,25 + 8,5}{2} = 13,37$; fast genau wie sie der directe Versuch ergab. — Wegen seiner Analogien mit dem Kalium- und Natriumchlorür muss das Ammoniumchlorür nothwendig durch die Formel: (H_4N) Cl bezeichnet werden, und demnach entspricht das Mischungsgewicht: 53,5 nicht 2, sondern 4 Volumen. Wir können das Ammoniumchlorür auch als durch Vereinigung von 1 Mgt. Ammoniak und 1 Mgt. Hydriumchlorür entstanden betrachten. 1 Mgt. Hydriumchlorür entspricht 2 Vol., 1 Mgt. Ammoniak entspricht ebenfalls 2 Volumen, da sich also beide Gase nach gleichen Volumen vereinigen, darf nach unserm Condensationsgesetz keine Condensation stattfinden und folglich muss das Mischungsgewicht 4 Vol. entsprechen. Wollte man dem Ammonium diejenige Formel geben, nach welcher das Mischungsgewicht der Verbindung, wie diess in der Regel der Fall ist, 2 Vol. des Gases entspricht, so müsste obige Formel halbirt werden, wodurch sie in $H_2N_{1/2}Cl_{1/2}$ überginge. Gegen diese Formel verdient aber obige, welche 4 Vol. Gas entspricht, unbedingt den Vorzug, und unsere Formel des Ammoniumchlorürs entspricht daher, wie die des Hydriumsulfats, 4 Volumen Gas.

Das Ammoniumchlorür ist nach seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften das ausgesprochenste Analogon des Kaliumchlorürs;* es ist daher in demselben den 4 Mgtn. Hydrium und dem 1 Mgt. Nitrogen dieselbe Function, wie dem Kalium in dem Kaliumchlorür und den Metallen in den Salzen überhaupt zuzuschreiben. Wir betrachten daher das Ammoniumchlorür als ob es durch directe Vereinigung von Chlor mit der Verbindung: (H_4N) entstanden wäre. Diese Verbindung von 4 Mgtn. Hydrium mit 1 Mgt. Nitrogen wurde Ammonium genannt. Sie konnte bis zur Gegenwart nicht in isolirtem Zustand erhalten werden, und sie ist daher nur als hypothetischer Körper zu betrachten; er zerfällt, wenn man ihn aus seinen Verbindungen abzuscheiden versucht, in Hydriumnitrür und Hydrium, ähnlich wie sich das hypothetische Schwefeltetroxyd in Trioxyd und Oxygen spaltet.

Unterwirft man Ammoniumchlorür (in wässriger Lösung) der Elektrolyse, so tritt an der Kathode Hydriumnitrür und Hydriumgas auf. Es ist anzunehmen, dass das Ammoniumchlorür zunächst in Chlor und Ammonium zerlegt wird, dass sich aber letzteres sogleich in Hydriumnitrür und Hydrium spaltet. Diese Annahme wird dadurch fast zur Gewissheit; dass, wenn als Kathode Quecksilber genommen wird, an derselben weder Hydriumnitrür noch Hydrium auftritt, sondern ein Körper resultirt, welcher als das Amalgam** von Quecksilber und Ammonium zu betrachten ist. — Um diess zu zeigen, macht man in ein Stück angefeuchtetes Ammoniumchlorür eine Höhlung, bringt in dieselbe einen Tropfen Quecksilber, legt das Ammoniumchlorür auf ein als Anode dienendes Platinblech und berührt das Quecksilber mit der Kathode. Sobald nun die Kette geschlossen wird, bemerkt man, dass das Quecksilber sein Volum bedeutend vermehrt und eine butterartige Consistenz, genau wie Kalium- oder Natriumamalgam, annimmt. Das so erhaltenen Ammonium-

* Näheres hierüber siehe specielle Betrachtung der Ammoniumverbindungen.

** Amalgame nennt man die Verbindungen von Quecksilber mit den übrigen Metallen.

amalgam zersetzt sich aber sowie es aus dem Kreis der Kette genommen wird, nach und nach wieder in Hydriumnitrür und Hydrium, welche beide gasförmig entweichen und in zurückbleibendes Quecksilber.

Weit einfacher und in beliebiger Menge lässt sich dieses interessante Amalgam erhalten, wenn man in eine gesättigte Lösung von Ammoniumchlorür Kalium-Quecksilberamalgam (1 Th. Kalium auf 100 Th. Quecksilber)* einträgt. Das Kalium vereinigt sich mit dem Chlor zu Kaliumchlorür und das dadurch freiwerdende Ammonium wird von dem Quecksilber aufgenommen. Das Quecksilber schwillt, indem es in Ammoniumamalgam übergeht, so stark auf, dass es als schwammige Masse in der Ammoniumchlorürlösung emporsteigt. (Zuweilen wird es in Krystallen erhalten). Dieses Amalgam kann nun aus der Flüssigkeit herausgenommen werden, beginnt aber sofort sich in Quecksilber, Hyriumnitrür und Hydrium zu spalten. Die Zersetzung dieses Amalgams geht aber wegen seines Gehalts an Kalium weit weniger rasch vor sich als die Zersetzung des durch Elektrolyse erhaltenen Amalgams.

Das Ammoniumamalgam hat, abgesehen von der leichten Zersetzbarkeit, alle Eigenschaften der gewöhnlichen Amalgame. (Eisen lässt sich bekanntlich nicht wie Kupfer verquecksilbern. Taucht man aber einen blanken Eisenstab in das Ammoniumamalgam, so überzieht sich mit demselben das Eisen wie Kupfer mit Quecksilber. Aber auch hier zersetzt sich das Ammonium im Hydriumnitrür und Hydrium und in dem Maasse, als die Zersetzung fortschreitet, vereinigt sich das Quecksilber zu Kügelchen, welche sich dann von dem Eisenablösen).

Da das Ammonium sich demnach genau wie ein Metall verhält, so muss es auch wenigstens in seinen Verbindungen als ein solches betrachtet werden, und da dieses zusammengesetzte Metall bei allen chemischen Reactionen vollkommen die Rolle eines Elements übernimmt, so liesse sich dasselbe auch als zusammengesetztes Element auffassen. Im Ammoniumchlorür wäre demnach das Element Chlor und das zusammengesetzte Element Ammonium enthalten. Da wir aber nach Oben unter Element einen Körper verstehen, welcher nicht weiter zerlegt werden kann, so ist der Ausdruck zusammengesetztes Element widersinnig. Man hat daher für solche Körper — wir werden davon noch eine ganze Reihe kennen lernen — welche, obgleich sie zusammengesetzt sind, sich dennoch wie Elemente verhalten, die Benennung

Radical. Radical eingeführt. Wir verstehen demnach ganz allgemein unter Radical eine Verbindung, welcher in Verbindungen die Function eines Elements zukommt, gleichgültig, ob sie im isolirten Zustand bekannt oder unbekannt oder ob sie einem elektropositiven oder elektronegativen Element aequivalent ist.

Ganz ähnlich wie gegen Hydriumchlorür verhält sich das Hydriumnitrür gegen Hydriumfluorür, -bromür und -iodür.

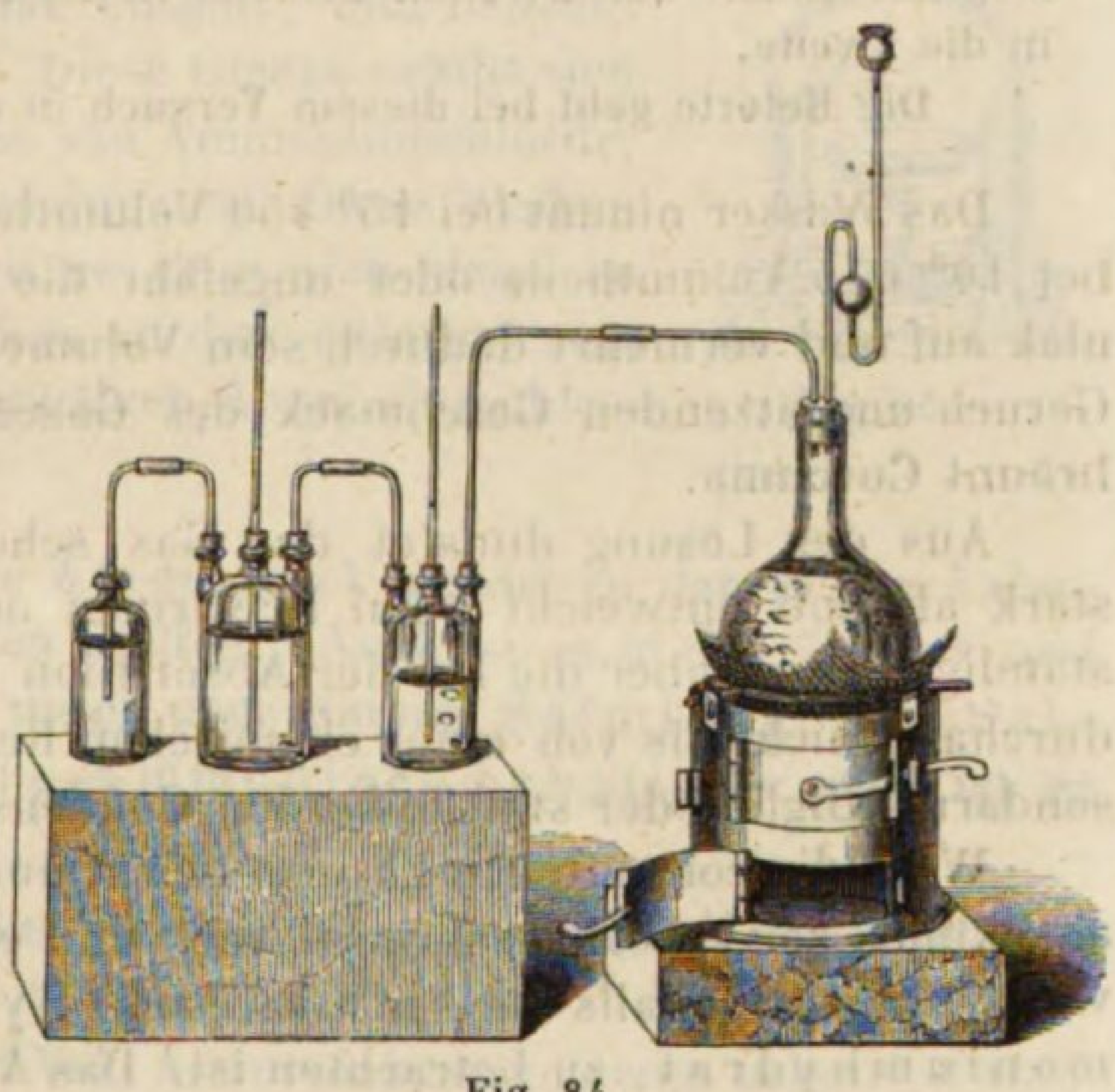
Die specielle Betrachtung der Ammoniumverbindungen werden wir unter den Metallen, und zwar nach dem Kalium folgen lassen.

* Natriumamalgam hat ganz denselben Effect.

Verhalten des Ammoniaks gegen die Verbindungen des Hydriums mit den Dioden.

Wässeriges Ammoniak; Ammoniaklösung. Ammoniakgas wird von Wasser mit grosser Begierde und unter bedeutender Wärmeentwicklung aufgenommen. — Lässt man zu über Quecksilber aufgefangenem Ammoniak etwas Wasser treten, so wird das Gas momentan absorbirt und das Quecksilber dringt mit grosser Schnelligkeit in das Gefäss. Dasselbe findet statt, wenn man statt Wasser ein Stückchen Eis zum Ammoniak treten lässt. Das Eis schmilzt durch die bei der Absorption frei werdende Hitze fast augenblicklich.

Die wässrige Lösung des Ammoniaks erhält man einfach durch Einleiten des Ammoniakgases in Wasser. Zur Darstellung im Kleinen kann man sich des Figur 84 abgebildeten Apparates bedienen. In dem Kolben, welcher auf dem Drahtgitter steht, befindet sich ein Gemenge von Kalk und Salmiak. (Man nimmt auf 1 Gwth. Salmiak 2 Gwthe. Kalk, welchen man vor dem Mengen mit dem Salmiakpulver mit Wasser zu trocknem Hydrat löscht). Das sich entwickelnde Gas geht durch die Glasröhre in eine kleine Waschflasche, welche Wasser oder noch besser rohe Ammoniakflüssigkeit enthält. Von hier aus tritt das Gas in die zweite mit destillirtem Wasser gefüllte Flasche. Im Anfange wird jede eintretende Blase augenblicklich unter Geräusch absorbirt. Nach und nach erwärmt sich die Flüssigkeit durch die bei der Condensation frei werdende Wärme bedeutend, und man muss, wenn eine ganz concentrirte Lösung verlangt wird, für Abkühlung sorgen. Ist die Lösung nahezu gesättigt, so entweicht ein Theil des Ammoniaks unabsorbirt. Diess aufzunehmen ist die Bestimmung des dritten kleinern Fläschchens. Sowohl der Entwicklungskolben, wie die verschiedenen Flaschen müssen mit Sicherheitsröhren versehen sein. Ueber den Zweck dieser Sicherheitsröhren wurde schon bei der Lösung des Hydriumchlorürs Seite 60 das Nöthige gesagt.


Fig. 84.

Es möchte hier der geeignete Ort sein, den Nachtheil, welcher aus dem Fehlen der Sicherheitsröhren erwachsen kann, durch einen Versuch zu veranschaulichen: Die Retorte auf dem Ofen Figur 85 ist mit einem Gemenge von Kalkhydrat und Salmiak beschickt, und die Flaschen werden bis zu $\frac{2}{3}$ mit Wasser gefüllt. Man bringt anfangs die Ammoniakentwicklung durch starkes Feuern in raschen Gang, nimmt aber nach einiger Zeit die glühenden Kohlen sämmtlich aus dem Ofen. Das Gas wird nun von dem Wasser schneller absorbirt, als sich neues entwickelt; es entsteht daher in der Retorte ein luftverdünnter Raum, wodurch

das Wasser in dieselbe zurücksteigt. Ist es in dem Retortenhals angelangt, so dass es dem Gas eine grössere Oberfläche bietet, als in der Röhre, so wird das in

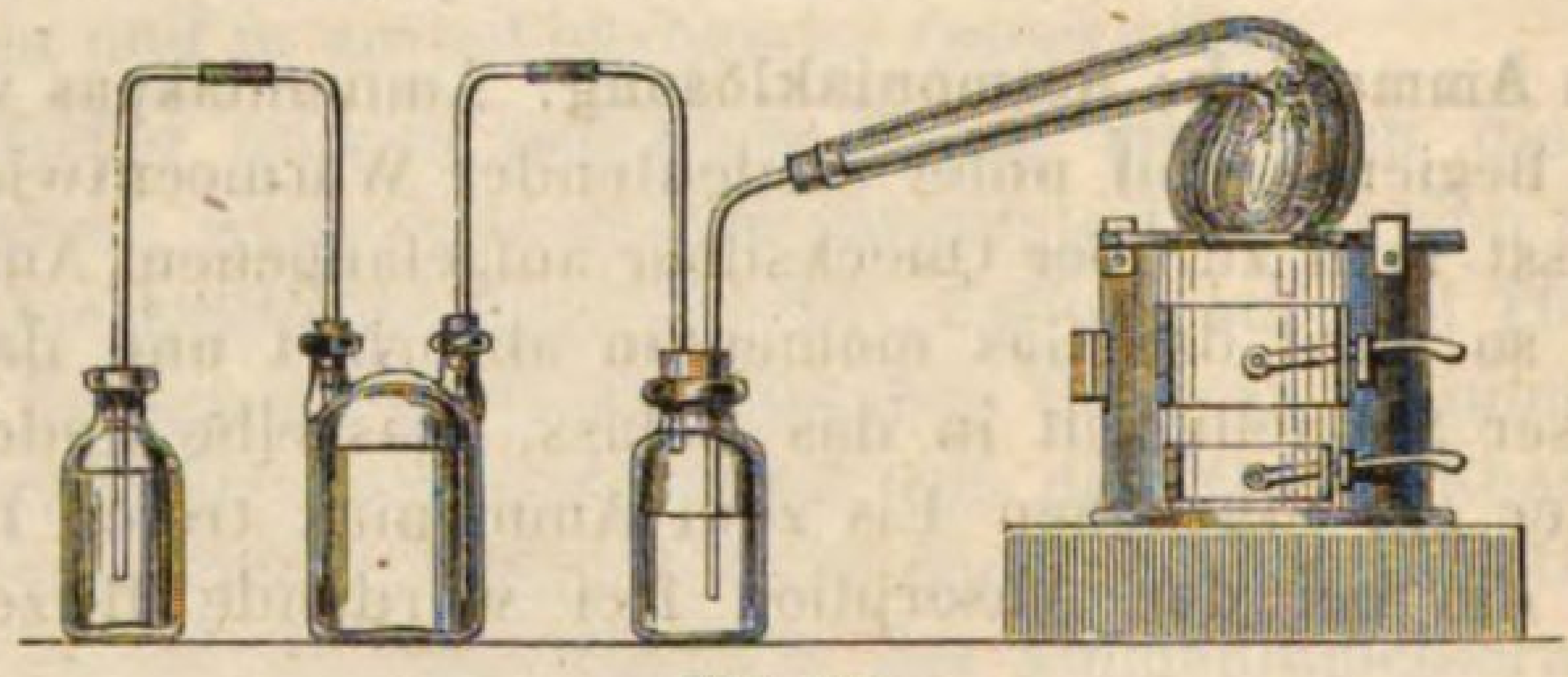


Fig. 85.

der Retorte noch enthaltene Gas fast augenblicklich absorbirt. Das Wasser dringt mit grosser Schnelligkeit in dieselbe ein und mit derselben Schnelligkeit begiebt sich der Inhalt der zweiten Flasche in die erste (Waschflasche), der der dritten in die zweite.

Die Retorte geht bei diesem Versuch in der Regel verloren.

Das Wasser nimmt bei 15° 450 Volumtheile, ungefähr $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes, bei 10° 676 Volumtheile oder ungefähr die Hälfte seines Gewichtes Ammoniak auf und vermehrt dadurch sein Volumen ganz bedeutend. Es erhält den Geruch und ätzenden Geschmack des Gases. Bläut geröthetes Lackmus und bräunt Curcuma.

Aus der Lösung dunstet das Gas schon bei gewöhnlicher Temperatur stark ab und entweicht beim Erwärmen noch unter dem Siedepunkt vollständig. Es ist aber die bei der Absorption des Gases frei werdende Wärme durchaus nicht als von einer chemischen Reaction herrührend zu betrachten, sondern lediglich der stattfindenden Condensation zuzuschreiben.

Wird die concentrirte Lösung des Ammoniaks in Wasser bis auf — 40° abgekühlt, so verliert sie ihren Geruch und erstarrt zur krystallinischen Masse, welche nun jedenfalls als Ammonium-Hydriumoxür: $(H_4N) H, O$, Ammoniumhydrat, zu betrachten ist. Das Ammoniumhydrat ist das Analogon des Kalium- oder Natriumhydrats und steht zu diesem in demselben Verhältniss wie das Ammoniumchlorür zum Kalium- oder Natriumchlorür.

Ammonium-Hydrium-oxür. Ammonium-hydrat.

Ueber — 40° zersetzt sich das Hydrat in entweichendes Ammoniak mit Hinterlassung einer gesättigten Lösung von Ammoniak: $(N_4N) H, O$ giebt H_2O u. H_3N.

Die wässrige Lösung des Ammoniaks kann, wenn sie mit andern Körpern in chemische Wechselwirkung tritt im Momente der Reaction stets als wirkliches Hydrat betrachtet werden; denn der Erfolg ist ganz derselbe, als wenn Kalium- oder Natriumhydratlösung angewandt würde. So giebt Natriumhydrat mit Zinkchlorür: Natriumchlorür und Zinkhydrat und ganz ähnlich giebt Ammoniumhydrat mit Zinkchlorür: Ammoniumchlorür und Zinkhydrat:

$Na H, O$ u. $Zn Cl$ giebt $Na Cl$ u. $Zn H, O$

$(H_4N) H, O$ u. $Zn Cl$ giebt $(H_4N) Cl$ u. $Zn H, O$ oder

H_3N u. H_2O u. $Zn Cl$ giebt $(H_4N) Cl$ u. $Zn H, O$.

Vermischt man eine wässrige Lösung von Ammoniak mit einer Lösung von Hydriumchlorür, so bildet sich unter sehr starker Wärmeentwicklung

Ammoniumchlorür. Man kann hier Ammoniumchlorür sowohl als aus der directen Vereinigung der in dem Wasser gelösten Gase, als durch Wechselwirkung von Ammoniumhydrat und Hydriumchlorür unter Elimination von Wasser hervorgegangen betrachten:

H_3N u. H Cl giebt (H_4N) Cl

(H_4N) H, O u. H Cl giebt (H_4N) Cl u. H_2O.

Zum Vergleich diene:

Na H, O u. H Cl giebt Na Cl u. H_2O.

Sehr schön lässt sich die Bildung des Ammoniumchlorürs aus Ammoniak und Hydriumchlorür sowohl durch die Gase als durch ihre Lösungen auf folgende Weise zeigen. Man stellt auf eine ebene Platte eine flache Schale mit einer concentrirten Lösung von Hydriumchlorür und über diese, wie es Figur 86 veranschaulicht, ein Gefäss, welches concentrirte Lösung von Ammoniak enthält, und bedeckt das Ganze mit einer Glasglocke. Diese Glocke erfüllt sich sogleich mit dicken weissen Wolken von Ammoniumchlorür, da beide Flüssigkeiten stark Gas abdunsten. Diese Wolken verschwinden nach und nach und es zeigt sich dann an den Rändern der Gefässe (besonders an dem unteren) eine sehr schöne Efflorescenz von federartigen Ammoniumchlorürkrystallen.



Fig. 86.

Anwendung. Das wässrige Ammoniak gehört zu den in den Laboratorien am häufigsten angewandten Stoffen. Auch ist es in der Technik und als Arzneimittel von Wichtigkeit; unter dem Namen Salmiakgeist, Salmiakspiritus, Spiritus salis Ammoniaci causticus etc. ist es officinell.

Ganz ähnlich wie gegen Hydriumoxür (Wasser) verhält sich das Hydriumnitrür gegen Hydriumsulfür.

1 Vol. Hydriumsulfürgas und 2 Vol. Ammoniakgas gemengt geben bei starker Abkühlung Krystalle, welchen die Formel: $(H_4N)_2S$ entspricht, und welche daher als das dem Kalium- und Natriumsulfür oder Hydriumoxür und Ammoniumoxür analoge Ammoniumsulfür betrachtet werden müssen. Die Krystalle zersetzen sich beim Wärmerwerden in Ammoniak, welches entweicht, und in zurückbleibendes Ammonium-Hydriumsulfür: $(H_4N)_2S$ giebt H_3N u. (H_4N) H, S. Diese dem Natrium-Hydriumsulfür, Na H, S, oder Ammoniumhydrat, (H_4N) H, O, analoge Verbindung entsteht auch, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur 1 Vol. Hydriumsulfürgas und 1 Vol. Ammoniumgas mengt, H_3N u. H_2S giebt (H_4N) H, S. Die Verbindung ist sehr flüchtig und schon bei sehr geringer Wärme sublimirbar. In wässriger Lösung erhält man sie, wenn man in wässriges Ammoniak Hydriumsulfür im Ueberschuss leitet: (H_4N) H, O u. H_2S giebt (H_4N) H, S u. H_2O. — Gegen die Salze der elektronegativern Metalle verhält sich das Ammoniumsulfhydrat wie die löslichen Sulfhydrate überhaupt. Ammonium-sulfür. Ammonium-sulfhydrat.

Gegen Hydriumselenür und Hydriumtellurür verhält sich das Ammoniak genau wie gegen das Hydriumsulfür.

Wir haben Seite 200 das Verhalten des Ammoniaks gegen die monodigen Hydriumsalze besprochen; genau so wie gegen diese Salze verhält sich das Ammoniak überhaupt gegen alle Salze des Hydriums. Auch mit den Salzen einiger anderer Metalle giebt es ganz ähnliche Verbindungen.

Wir wollen hier nur, um die Analogien dieser Verbindungen mit den Monodiodsalzen und Didiodsalzen hervorzuheben, das Verhalten des Ammoniaks oder was dasselbe ist, des Ammoniumhydrats $(H_4 N) H, O$, da wir es nur mit wässrigen Lösungen zu thun haben, gegen das Hydriumchloret, $H Cl O_4$, und Hydriumsulfat, $H_2 S O_4$, anführen. — Das Ammoniumhydrat giebt mit dem Hydriumchloret: Hydriumoxür und Ammoniumchloret:

$$(H_3 N) H, O \text{ u. } H Cl O_4 \text{ giebt } H_2 O \text{ u. } (H_4 N) Cl O_4.$$

1 Mgt. Ammoniumhydrat giebt mit 1 Mgt. Hydriumsulfat: Hydriumoxür und Ammonium-Hydriumsulfat:

$$(H_4 N) H, O \text{ u. } H_2 S O_4 \text{ giebt } H_2 O \text{ u. } (H_4 N) H, S O_4.$$

2 Mgte. Ammoniumhydrat und 1 Mgt. Hydriumsulfat giebt 2 Mgte. Hydriumoxür und 1 Mgt. Ammoniumsulfat:

$$2 (H_4 N) H, O \text{ u. } H_2 S O_4 \text{ giebt } 2 H_2 O \text{ u. } (H_4 N)_2 S O_4.$$

Die Vorgänge sind also ganz dieselben, wie bei der Wechselwirkung von Natriumhydrat und Hydriumsulfat.

$$Na H, O \text{ u. } H_2 S O_4 \text{ giebt } H_2 O \text{ u. } Na H, S O_4 \text{ und}$$
$$2 Na H, O \text{ u. } H_2 S O_4 \text{ giebt } 2 H_2 O \text{ u. } Na_2 S O_4.$$

Verhalten der Ammoniumsalze gegen die Oxüre der elektropositivsten Metalle.

Wir wissen, dass wenn mit einem Salz, z. B. Zinkchlorür, das Oxür eines elektropositiven Metalls, z. B. Natriumhydrat, in Wechselwirkung tritt, in der Regel Umsetzung nach folgendem Schema erfolgt: $Zn Cl$ u. $Na H, O$ giebt $Na Cl$ u. $Zn H, O$. Wir finden den Austausch theils in dem elektrischen Verhalten, theils in dem Umstand begründet, dass die Salze der elektropositivsten Metalle die leicht löslichsten und dass die Oxüre der weniger elektropositiven Metalle in Wasser unlöslich sind; denn es zeigt sich im Allgemeinen, dass, wenn verschiedene zusammengesetzte Körper auf einander einwirken, sich dieselben so umsetzen, dass daraus Verbindungen hervorgehen, welche unter den oben obwaltenden Umständen in ihren Cohaesionsverhältnissen die grösste Verschiedenheit zeigen.

Tritt nun z. B. Natriumchlorür mit Ammoniumhydrat, gleichgültig, ob in festem Zustand oder in wässriger Lösung, in Wechselwirkung, so wird jedenfalls Umsetzung eintreten und zwar wird sich das beständige Natriumchlorür und das leicht zersetzbare, sogleich in das flüchtige Ammoniak und in Wasser zerfallende Ammoniumhydrat bilden:

$$Na H, O \text{ u. } (H_4 N) Cl \text{ giebt } Na Cl \text{ u. } H_2 O \text{ u. } H_3 N.$$

Es ist diess, wie wir oben sahen, der Process, auf welchem die Darstelstellung des Ammoniaks gegründet ist.

Ganz ähnlich ist der Process bei der Einwirkung der elektropositiven Oxüre auf die übrigen Salze des Ammoniums.

$$Ca_2 O \text{ u. } (H_4 N)_2 S O_4 \text{ giebt } Ca_2 S O_4 \text{ u. } H_2 O \text{ u. } 2 H_3 N.$$

Auf diesem Verhalten beruht in der Regel der Nachweis der Ammoniumverbindungen bei qualitativ analytischen Untersuchungen. Man versetzt zu dem Ende die Lösung, welche das Salz enthalten könnte, mit etwas Natriumhydrat. Sind die Mengen des vorhandenen Ammoniumsalzes nur einigermaassen bedeutend, so giebt sich sogleich der Geruch des Ammoniaks zu erkennen. Ist weniger Salz vorhanden, so tritt der Geruch erst beim Erwärmen auf. Sind nur Spuren vorhanden, so bringt man direct über die erwärmte Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, wodurch sich die Gegenwart des Ammoniaks an den sich bildenden Nebel von Salmiak zu erkennen giebt.

Ueber das Vorkommen etc. der Ammoniaksalze siehe unter Ammonium.

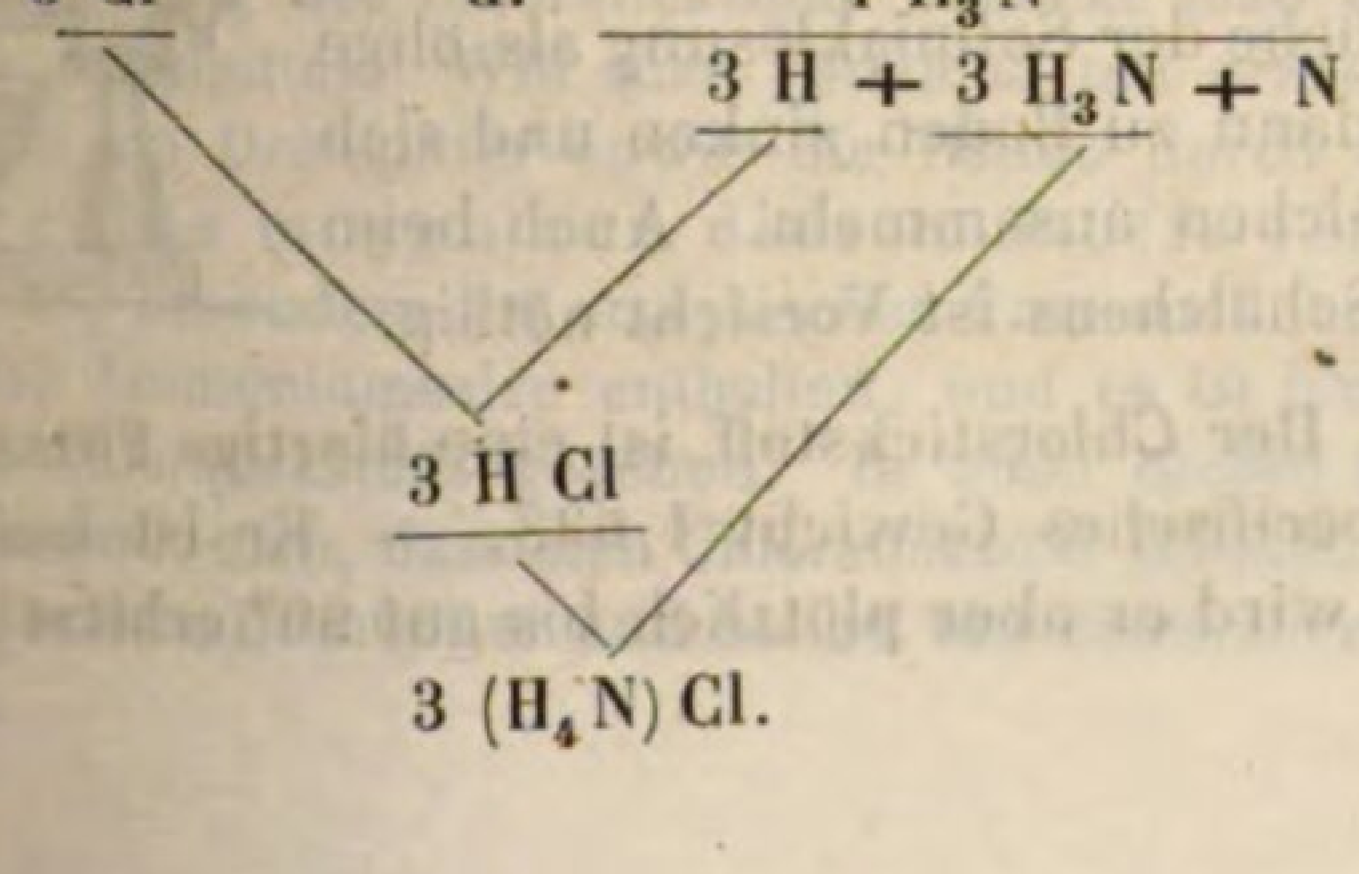
Mischungsgewichtsbestimmung des Nitrogens.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Ammoniumchlorürs am besten durch die Formel: $(H_4N)Cl$ ausgedrückt werden, in welcher also auf 1 Mischungsgewicht Chlor 4 Mischungsgewichte Hydrium kommen. Bestimmen wir daher in einer gegebenen Menge des Salzes das Gewicht des darin enthaltenen Chlors, so ist somit auch das Gewicht des Hydriums bekannt und die Summe dieser Gewichte von dem Gewicht des Salzes abgezogen, ergiebt das Gewicht des in ihm enthaltenen Nitrogens. — Genaue Versuche ergaben, dass zur Abscheidung von 100 Thln. Silber (welches sich als Salz in wässriger Lösung befindet) 49,522 Thle. Ammoniumchlorür nothwendig sind. Das Mgt. des Silbers (Ag) ist, wie sich weiter unten zeigen wird, als 108 zu setzen. Da nun nach dem Schema: $(H_4N)Cl$ u. $AgNO_3$ giebt $(H_4N)NO_3$ u. $AgCl$, zur Fällung von 1 Mgt. Silber 1 Mgt. Ammoniumchlorür erforderlich ist, so ergiebt sich das Mischungsdes letztern als $\frac{4.9,522}{100} . 108 = 53,5$. Zieht man hiervon das Mischungsgewicht des Chlors und die 4 Mischungsgewichte Hydrium ab, so ergiebt sich das Mischungsgewicht des Nitrogens als $53,5 - 39,5 = 14$. Genau dieselbe Zahl, welche für die Dichte des Gases gefunden wurde.

B. Verbindungen des Nitrogens mit den elektronegativen Elementen.

a. Nitrogen und die elektronegativen Monode.

Beim Mengen von Ammoniakgas und Chlorgas entstehen starke weisse Nebel, als wenn Ammoniakgas mit Hydriumchlorürgas zusammenträfe. Die weissen Nebel sind auch hier Ammoniumchlorür und zwar hat sich dasselbe auf Kosten eines Antheils Ammoniak, dessen Nitrogen als solches in Freiheit gesetzt wird, nach folgendem Schema gebildet:



Ist aber das Chlor im Ueberschuss vorhanden, so wird auch das Ammoniumchlorür zersetzt, es bildet sich von Neuem Hydriumchlorür und das nun frei werdende Nitrogen vereinigt sich mit dem überschüssigen Chlor zu dem unten näher zu betrachtenden gefährlichen Körper, dem sogenannten Chlorstickstoff.

Oben Seite 196 wurde schon erwähnt, dass auf dem Verhalten des Chlors zum wässrigen Ammoniak eine Darstellungsmethode des Nitrogens beruht. Dieser interessante Vorgang lässt sich auf einfache Weise mittels des Figur 87 abgebildeten Apparats veranschaulichen. In dem auf dem Dreifuss stehenden Glaskolben befindet sich eine Chlormischung. Die Flasche mit doppelt durchbohrtem Kork enthält ganz concentrirte Ammoniaklösung. Die Chlorentwicklung wird durch gelindes Erwärmen unterstützt. Wenn die Lösung des Ammoniaks concentrirt ist, so ist die Reaction so heftig, dass jede eintretende Chlorblase eine Feuererscheinung hervorruft. Das dadurch frei werdende Nitrogen entweicht aus der Flüssigkeit in kleinen Bläschen und kann, wie es die Figur zeigt, über Wasser aufgefangen werden. — (Es muss hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass nicht zu lange Chlor in die Ammoniakflüssigkeit eingeleitet werden darf; denn sobald im Verhältniss zu dem entstandenen Ammoniumchlorür nur noch wenig Ammoniak vorhanden ist, würde die Bildung des gefährlichen Chlorstickstoffs beginnen).

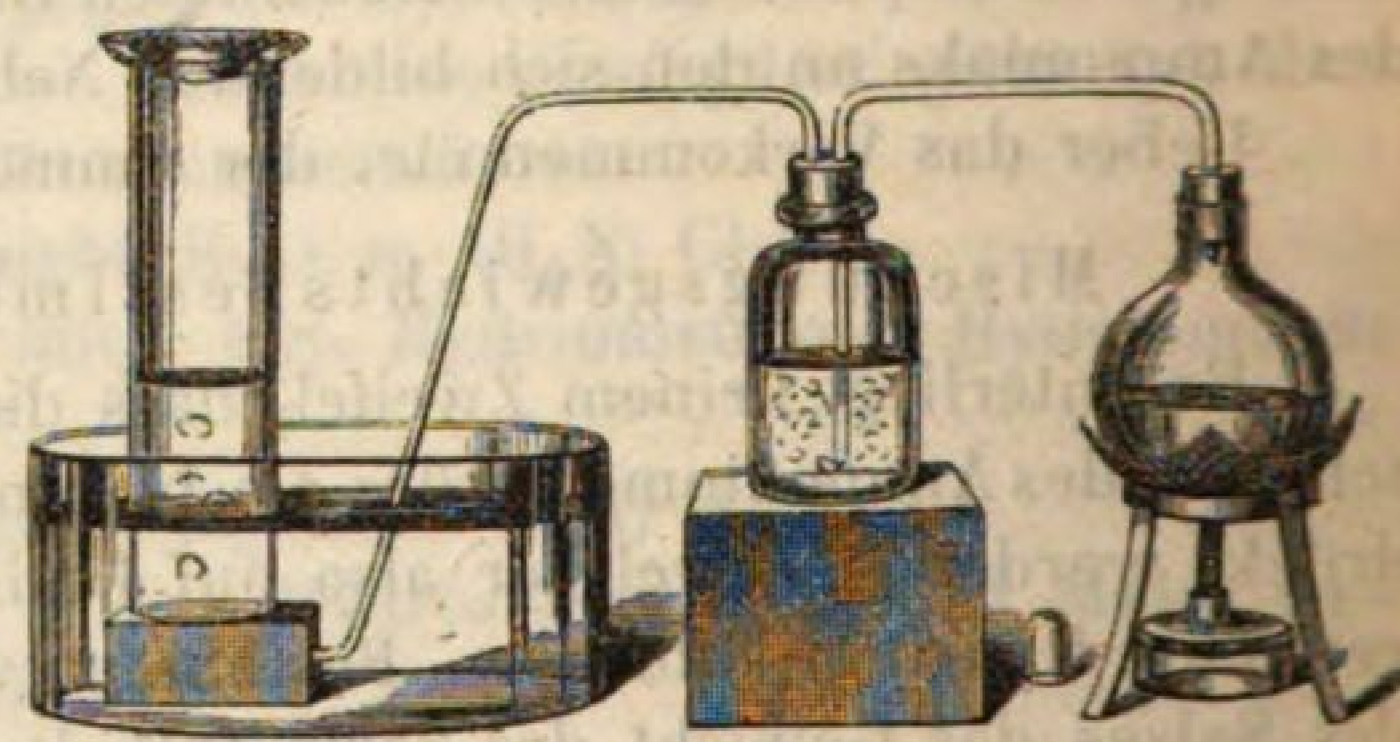


Fig. 87.

Chlornitrür: Cl_3N; Chlorstickstoff: [$N\,Cl_3$]. Der Chlorstickstoff, wie diese Verbindung gewöhnlich genannt wird, ist der gefährlichste aller Körper. Bei seiner Darstellung verfährt man im Allgemeinen, wie folgt: In einer metallenen Schale (aus Eisen oder aus Blei), Figur 88, befindet sich eine verdünnte auf 30° erwärmte Lösung von ganz reinem Ammoniumchlorür. Man stellt in die Schale, so wie es die Figur zeigt, einen ganz mit Chlorgas gefüllten Kolben, so dass seine Mündung durch die Salzlösung geschlossen ist. Unter der Oeffnung des Kolbens bringt man ein kleineres Schälchen von Blei an. — In dem Maasse, als die Bildung des Chlorstickstoffs vorschreitet, steigt die Salzlösung in dem Kolben empor. Der Chlorstickstoff sammelt sich zunächst an der Oberfläche der Salmiaklösung als ölige Tropfen an, welche dann zu Boden sinken und sich in dem kleinen Schälchen ansammeln. Auch beim Herausnehmen des Schälchens ist Vorsicht nöthig.

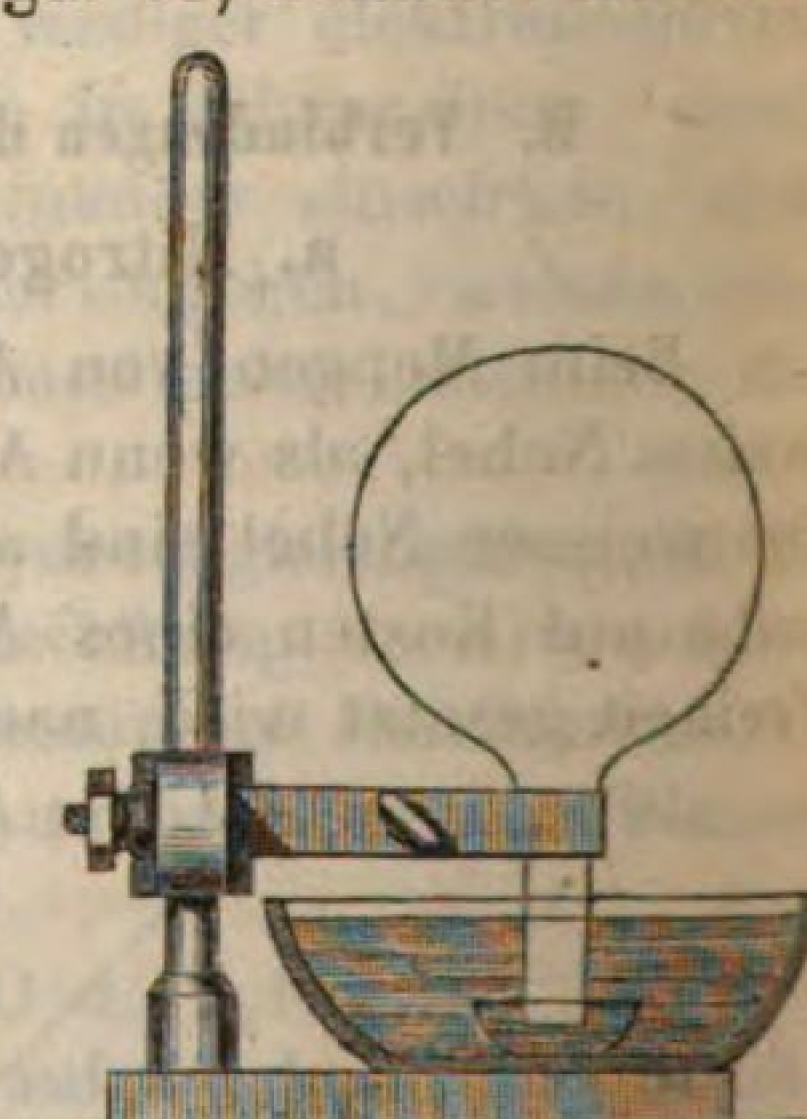


Fig. 88.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Der Chlorstickstoff ist eine ölartige Flüssigkeit von dunkelgelber Farbe. Specifisches Gewicht 1,633. — Er ist bei 70° ohne Zersetzung destillirbar, wird er aber plötzlich bis auf 90° erhitzt, so explodirt er

mit ausserordentlicher Gewalt. Ausserdem wird er noch durch blosse Berührung mit gewissen Körpern zum Explodiren gebracht; solche sind z. B. Phosphor, concentrirte Lösung von Kalium- und Natriumhydrat, Baumöl, Leinöl, Terpentinöl, Kautschuck etc.; dagegen bringen ihn auffallender Weise Weingeist, Aether, Zucker, Harze, Wachs und manche Fette, die meisten Metalle, Kohle, Säuren, Salze und verdünnte Lösungen von Kalium- und Natriumhydrat nicht zum Explodiren. Oft aber explodirt dieser Stoff ohne alle erklärlichen Ursachen und eben hierin beruht seine grosse Gefährlichkeit.

Unter Wasser sich selbst überlassen zersetzt er sich allmälig von selbst. Eine Lösung von Hydriumchlorür giebt mit ihm unter Freiwerden von Chlor und ebenso eine verdünnte Ammoniaklösung unter Freiwerden von Nitrogen Ammoniumchlorür. Quecksilber entzieht ihm allmälig das Chlor unter Abscheidung des Nitrogens. (Durch diess Verhalten kann noch am besten seine Zusammensetzung ermittelt werden). — Eine genaue Analyse machen jedoch die gefährlichen Eigenschaften dieses Körpers kaum möglich. Aus seinem Verhalten zum Quecksilber scheint hervorzugehen, dass er auf 1 Mgt. Nitrogen 3 Mgte. Chlor enthält, und demnach könnte der Körper als das Analogon des Hydriumnitrürs (Ammoniak) betrachtet werden, welches aber statt der 3 Mgte. Hydrium 3 Mgte. des elektronegativen Monods Chlor enthält, ähnlich wie das Chloroxür sich als Wasser betrachten lässt, in welchem das Hydrium durch Chlor vertreten ist. — In neuerer Zeit ist es jedoch wahrscheinlich gemacht worden, dass bei der Bildung dieses Körpers aus dem Hydriumnitrür nicht alles Hydrium durch Chlor deplacirt wird, so dass der ölartige Körper eine ähnliche Zusammensetzung hätte, wie das Chlor-Hydriumoxür, Cl H O, und ihm vielleicht die Formel: $Cl_2 H$, N zukäme. — In beiden Fällen hätte das Chlor die Function eines elektropositiven Elements, und in diesem gleichsam unnatürlichen Zustand desselben mag einstweilen der Grund des leichten und heftigen Explodirens zu suchen sein.

Am einfachsten zeigt man die Explosion des Chlorstickstoffs dadurch, dass man, nachdem die überstehende Salzlösung abgegossen ist, einen Tropfen Chlorstickstoff auf Löschpapier fallen lässt, und mit diesem dann schnell eine Flamme berührt. Der die Explosion begleitende Knall gleicht dem eines Büchsenschusses.

Lässt man in eine Porzellanschale, welche auf einem dicken Brett steht, einen Tropfen Chlorstickstoff fallen und berührt man dann denselben mit einem glühenden Eisendraht oder einfacher mit einem mit Baumöl befeuchteten Span, so wird die Porzellanschale unter Zerschmetterung tief in das Brett hinein geschlagen.

Bei der Darstellung des Chlorstickstoffs bedecke man den Apparat zur Vorsicht mit einem Drahtgitter. Will man Versuche mit demselben machen, so ist das Gesicht durch ein Drahtgitter sowie die Hände durch dicke Handschuhe zu schützen. Ungeübte mögen von diesem Stoffe fern bleiben.

Man leitet oft, besonders bei analytischen Untersuchungen, Chlorgas in Flüssigkeiten, welche Ammoniumsalze enthalten, und es ist hier also die Möglichkeit zur Bildung des Chlorstickstoffs gegeben. In allen diesen Fällen ist daher Vorsicht nöthig. Bemerkt man, dass sich Chlorstickstoff gebildet hat, so bedecke man den Apparat mit einem Drahtgitter und bleibe von demselben wenigstens 24 Stun-

den lang fern, während welcher Zeit sich der Chlorstickstoff wieder zersetzt haben wird.

Chlorstickstoff bildet sich auch bei der Elektrolyse des Ammoniumchlorürs. Auf folgende Weise lässt sich hierdurch ganz gefahrlos die explosive Eigenschaft desselben veranschaulichen. Man füllt ein Gefäss und ein in demselben stehendes Diaphragma mit Salmiaklösung, übergiesst die Lösung ausserhalb des Diaphragmas mit einer ganz dünnen Schicht Terpentinöl und bringt im Diaphragma die Kathode, ausserhalb die aus einem Platinblech bestehende Anode an. Figur 89 veranschaulicht die ganze Vorrichtung. — Der Chlorstickstoff tritt an der Anode in kleinen Tröpfchen auf, welche theilweise emporsteigen und sobald sie mit dem Terpentinöl in Berührung kommen explodiren.

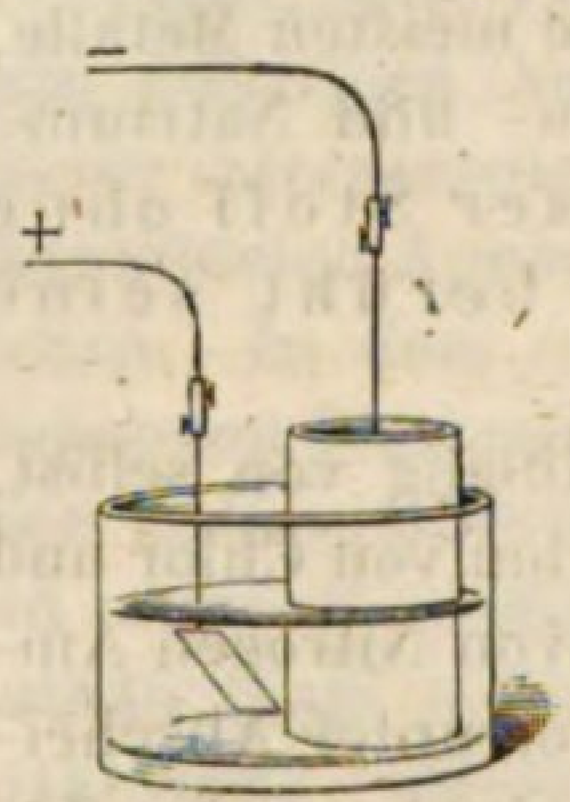


Fig. 89.

Bromnitrür: Br_3N oder Br_2H, N; Bromstickstoff. Es ist das vollkommenste Analogon des Chlorstickstoffs.

Iod-Hydriumnitrür: I_2H, N; Iodsticksoff. Dieser Körper bildet sich als schwarzbraunes Pulver, wenn man fein zertheiltes Iod mit überschüssiger concentrirter Ammoniakflüssigkeit digerirt. Die Reaction ist der des Chlors auf Ammoniak ganz ähnlich. Am besten erzeugt man ihn dadurch, dass man Iod in Königswasser (1 Theil Salpetersäure und 3 Theile Salzsäure) auflöst, wodurch Iodtrichlorid, $I\,Cl_3$, gebildet wird und diese Lösung nach und nach in eine concentrirte Ammoniakflüssigkeit, wobei aber letzteres im Ueberschuss bleibe, giesst. Der Iodstickstoff scheidet sich sogleich als braunes Pulver aus. (Man sammelt den Iodstickstoff auf mehreren kleinen Filtern, wäscht ihn etwas mit Ammoniaklösung aus, nimmt die Filter, während der Iodstickstoff noch feucht ist, aus den Trichtern, breitet sie zum Trocknen auf einem oder besser mehreren Bretchen aus und lässt sie an der Luft trocknen (nicht in der Sonne).

Der trockne Iodstsickstoff explodirt ungemein leicht. Schon die leiseste Berührung, z. B. mit dem Ende einer Federfahne oder der leiseste Schlag mit einem Span, sind Veranlassung, dass er mit intensivem Knall explodirt. Die Explosion wird schon durch Stäubchen, welche von der Decke des Zimmers herabfallen, oder dadurch, dass Fliegen über denselben hinweglaufen, eingeleitet. (Es müssen deshalb beim Trocknen die einzelnen Partien stets in gewisser Entfernung von einander gehalten werden, weil sonst leicht dadurch, dass ein Theil explodirt, der ganze Vorrath dazu disponirt wird). — Unter Wasser zersetzt sich der Iodstickstoff allmälig von selbst unter Bildung von Ammoniumiodür und Ammoniumiodat; ausserdem entwickelt sich noch ein Gas unter Freiwerden von Iod. — Hydriumsulfür zersetzt in Wasser vertheilten Iodstickstoff; es bildet sich unter Abscheidung von Schwefel Ammoniumiodür und Hydriumiodür. Mit Schwefeldioxyd giebt er Ammoniak, Hydriumiodür und Hydriumsulfat. Aus den aus diesen beiden Reactionen sich ergebenden Gewichtsverhältnissen der Zersetzungsproducte wird als Formel für die Verbindung: I_2H, N gefolgert:

I_2H, N u. $2 H_2S$ geben $2 S$ u. H_4N, I u. $H I$ und
I_2H, N u. $2 S O_2$ u. $4 H_2O$ geben $H_3 \cdot N$ u. $2 H I$ u. $2 H_2 S O_4$.

b. Nitrogen und die elektronegativen Diode.

a. Oxygen und Nitrogen.

Nitrogen und Oxygen können auf keine Weise direct mit einander vereinigt werden. Lässt man aber durch die beiden mit Wassergas gesättigten Gase elektrische Funken schlagen, so entsteht eine dem Hydriumchlorat analog zusammengesetzte Verbindung, welche an der Stelle des Chlors Nitrogen enthält. Die Polarformel dieser Verbindung ist: $H N O_3$ und wir nennen sie daher der analogen Chlorverbindung entsprechend Hydriumnitrat. Ihr Trivialname ist Salpetersäure. Das Hydriumnitrat wird auch in der Atmosphäre durch den Blitz erzeugt, vereinigt sich aber sogleich mit dem nie in der Luft fehlenden Ammoniak zu Ammoniumnitrat, $(H_4 N) N O_3$ und kommt als solches mit dem Regen zur Erde herab.

Im Kleinen lässt sich die Bildung des Hydriumnitrats in feuchter Luft auf folgende Weise bewerkstelligen. — Die beiden Gefässe Figur 90 sind mit Quecksilber gefüllt. In dem obern Theil der umgebogenen Röhre befindet sich ein Gemenge von Nitrogen und Oxygen. In beiden Schenkeln der umgebogenen Röhre lässt man etwas Natriumhydratlösung empor steigen, so dass die Quecksilberoberflächen davon bedeckt sind. Lässt man nun durch das Luftgemenge hinreichend lange elektrische Funken schlagen, so verschwindet dasselbe, indem sich Hydriumnitrat bildet. Dieses ist jedoch nicht als solches in der Röhre vorhanden; denn es setzt sich sogleich mit dem Natriumhydrat in Wasser und Natriumnitrat um: $H N O_3$ u. $Na H, O$ giebt H_2O u. $Na N O_3$.

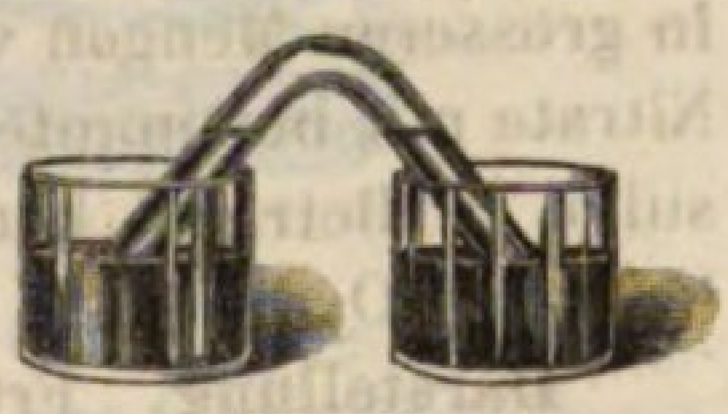


Fig. 90.

Lässt man das Hydriumnitrat, welches, wie wir weiter unten sehen werden, noch auf verschiedene andere Weisen erhalten werden kann, mit Silberoxür, Ag_2O, in Wechselwirkung treten, so bildet sich Wasser und Silbernitrat: $2 H N O_3$ u. $Ag_2 O$ giebt H_2O u. $2 Ag N O_3$. Wird dieses Silbernitrat nun mit Chlorgas behandelt, so hinterbleibt Silberchlorür und es entweicht neben freiem Oxygen eine Verbindung von Nitrogen und Oxygen, welche auf 2 Mgte. des erstern Elements 5 Mgte. des letztern enthält. Die Entstehung derselben ergiebt sich aus folgendem Schema: $2 Ag N O_3$ u. $2 Cl$ geben $2 Ag Cl$ u. O u. $N_2 O_5$. Wir nennen diese Verbindung Nitrogenpentoxyd.

Nitrogenpentoxyd: * N_2O_5; Salpetersäureanhydrid: [$N O_5$], gewöhnlich wasserfreie Salpetersäure genannt.

Lässt man über Silbernitrat, welches sich in einer gläsernen Röhre befindet, bei einer Temperatur von 50° bis 60° trocknes Chlorgas streichen und

* Eigentlich sollte diese Verbindung Dinitrogenpentoxyd genannt werden; allein es wird sich zeigen, dass in allen Verbindungen des Oxygens mit den Trioden, welche 3 oder 5 Mgte. Oxygen enthalten, ohne Ausnahme 2 Mgte. irgend eines Triods enthalten sind. Diess vorausgesetzt kann die Silbe Di- aus dem Namen wegbleiben und wir ziehen daher der Kürze wegen obige Benennung vor.

das gasförmig sich entwickelnde Nitrogenpentoxyd in ein wohl abgekühltes Gefäss treten, so condensirt sich dasselbe zu durchsichtigen, glänzenden, säulenförmigen Krystallen.

Die Krystalle schmelzen bei 30°, und verwandeln sich bei 40° bis 50° in Gas. — Die Verbindung ist höchst unbeständig und zersetzt sich nach und nach, zuweilen unter heftiger Explosion, von selbst. — Mit Wasser vereinigt sich das Oxyd unter Zischen und starker Wärmeentwicklung zu Hydriumnitrat: H_2O u. N_2O_5 giebt 2 HNO_3.

Hydriumnitrat: HNO_3; Salpetersäurehydrat: [NO_5, HO], Acidum nitricum. Gewöhnlich wird diese Verbindung schlechtweg Salpetersäure genannt.

Bildung. Ausser durch den elektrischen Funken wird die directe Vereinigung von Oxygen, Nitrogen und Wassergas zu Hydriumnitrat noch dadurch bewirkt, dass man in dem Gasgemenge einen Platindraht durch den elektrischen Strom längere Zeit glühend erhält. — Auch beim Verbrennen eines Gemenges von Nitrogen mit viel Hydrium im Oxygengas entstehen geringe Mengen von Hydriumnitrat.

Einige andere Entstehungsarten werden wir weiter unten kennen lernen. In grösseren Mengen wird das Hydriumnitrat durch Wechselwirkung anderer Nitrate mit bestimmten Hydriumsalzen, wobei gegenwärtig nur das Hydriumsulfat in Betracht kommt, erhalten: 2 $MeNO_3$ u. H_2SO_4 giebt Me_2SO_4 u. 2 HNO_3.

Darstellung. Früher wurde das Hydriumnitrat ausschliesslich aus dem Kaliumnitrat, dem Salpeter, gewonnen, weshalb es auch den Namen Salpetersäure führt; gegenwärtig benützt man aber zur Darstellung desselben des niedrigeren Preises wegen fast nur das Natriumnitrat, den sogenannten Chilisalpeter. Wird das gepulverte Natriumnitrat mit Hydriumsulfat übergossen, so findet sogleich Umsetzung statt, es bildet sich Hydriumnitrat, welches durch die Reactionswärme theilweise in Gas verwandelt wird und als solches entweicht, und zurück bleibt Natriumsulfat: 2 $NaNO_3$ u. H_2SO_4 giebt Na_2SO_4 u. 2 HNO_3. Die Umsetzung schreitet jedoch bloss bis zu einem gewissen Grad fort. (Vergleiche Seite 173 No. 4). Wird aber die Reaction durch Zuführung von Wärme unterstützt, wobei das entstehende Hydriumnitrat vollständig ausgetrieben wird, so findet Neubildung statt, und zwar so lange, bis vollständige Umsetzung erfolgt ist, d. h. bis nur noch Natriumsulfat vorhanden ist. — Lässt man die beiden Stoffe in dem Verhältniss auf einander einwirken, wie diess obiges Schema zeigt, so dass also auf 2 Mgte. Natriumnitrat nur 1 Mgt. Hydriumsulfat kommt, so ist zur Beendigung der Umsetzung eine so hohe Temperatur nothwendig, dass sich die später bildenden Antheile Hydriumnitrat bei ihrem Auftreten sogleich in Hydriumoxür und Nitrogenpentoxyd zersetzen. Das Nitrogenpentoxyd selbst kann aber bei dieser Temperatur nicht bestehen; es entweicht statt dessen ein Gemenge von Nitrogendioxyd und Oxygen, wie aus folgendem Schema hervorgeht: 2 HNO_3 giebt H_2O u. 2 NO_2 u. O. — Wir werden auf diese Reaction weiter unten zurückkommen. — Bei viel niedrigerer Temperatur erfolgt die Bildung des Hydriumnitrats, wenn man auf 1 Mgt.

Natriumnitrat nicht wie oben ½, sondern 1 Mgt. Hydriumsulfat einwirken lässt, so dass Natrium-Hydriumsulfat im Rückstand bleibt: $Na\,N\,O_3$ u. $H_2\,S\,O_4$ giebt $Na\,H,\,S\,O_4$ u. $H\,N\,O_3$. In diesem Falle findet nur sehr geringe Zersetzung des Hydriumnitrats statt, weshalb man auch bei der eigentlichen Darstellung desselben die Stoffe stets in dem letzten Verhältniss auf einander einwirken lässt.

Zur Darstellung des Hydriumnitrats im Kleinen, welche zugleich als Vorlesungsversuch dienen soll, kann man sich des Figur 91 abgebildeten Apparats bedienen.

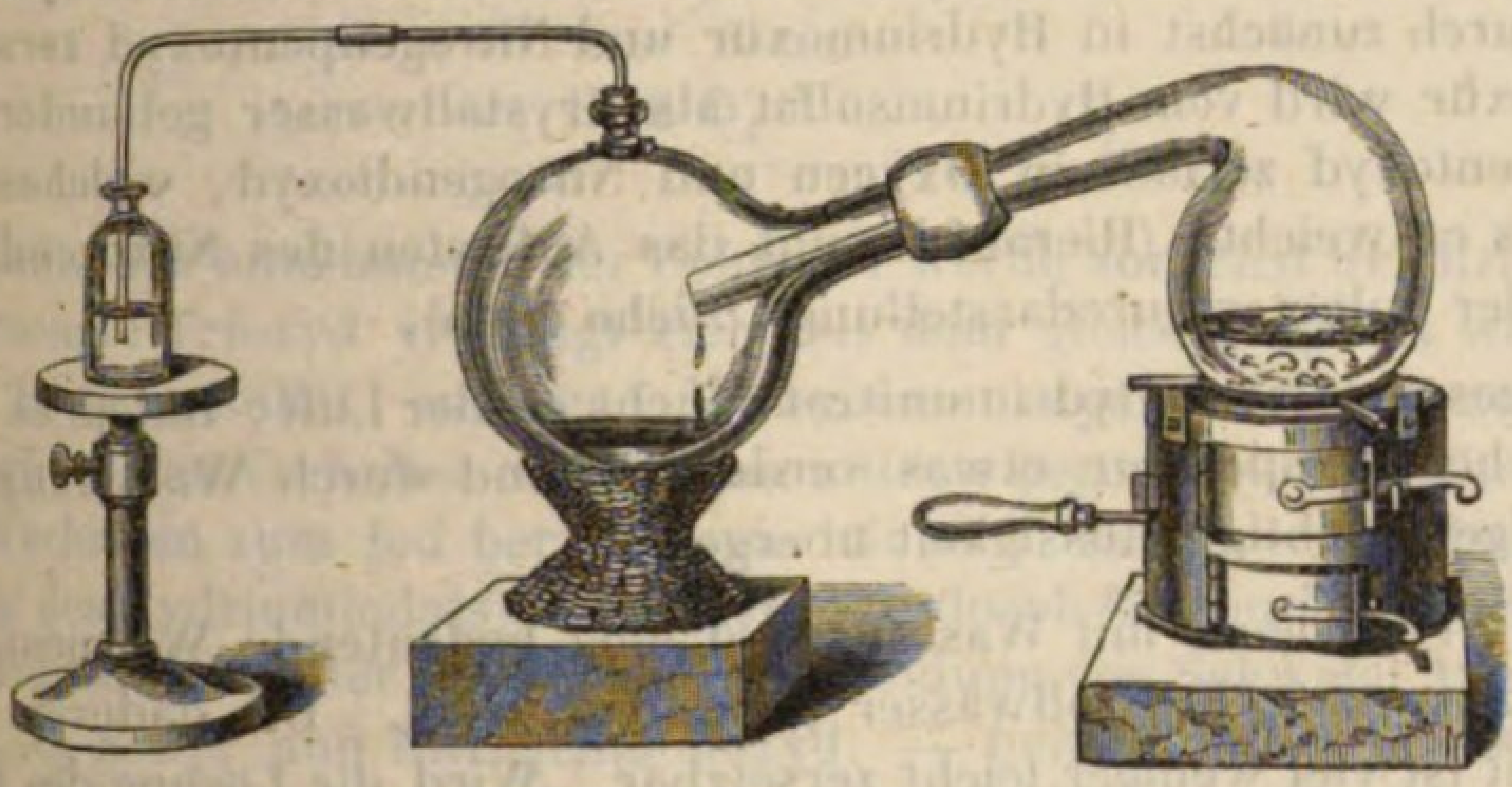


Fig. 91.

In der Retorte befindet sich das Gemenge von 1 Mgt. Chilisalpeter und 1 Mgt. Schwefelsäure. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis der Inhalt ruhig fliesst, eine ölige Flüssigkeit darstellt. Die als Gas entweichende Salpetersäure condensirt sich in der Vorlage und ist in der Regel von etwas Nitrogendioxyd gelb gefärbt. Wird die Vorlage zu heiss, so thut man gut, dieselbe durch auffliessendes kaltes Wasser abzukühlen. Es entwickeln sich auch hier, besonders im Anfange durch Zersetzung von etwas Hydriumnitrat, Dämpfe von Nitrogendioxyd. Man kann diese entweder durch eine im Tubulus der Vorlage befestigte Gasleitungsröhre unter einen gut ziehenden Schornstein, oder, wie es die Figur zeigt, in ein Fläschchen, welches Natronlauge enthält, leiten. Die Vorlage ist an den Retortenhals mittelst eines durchbohrten Korkes befestigt, den man, wenn er nicht gut schliesst, mittels dicken Gypsbreis oder dergl. verkittet. — Wenn es sich bloss um die Darstellung von Salpetersäure handelt, so vermeidet man sowohl diesen Kork als den des Tubulus, da dieselben durch die Salpetersäuredämpfe zerfressen werden, was dann eine Verunreinigung der Salpetersäure zur Folge hat.

Im Grossen wird die Salpetersäure in eisernen Apparaten dargestellt. — Rohe Salpetersäure. — Scheidewasser.

Anwendung. Die Salpetersäure findet in der Industrie und Pharmacie ausgedehnte Anwendung. Für das Laboratorium ist sie von der grössten Wichtigkeit.

Physik. Eigenschaften. Das Hydriumnitrat ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit. Specifisches Gewicht 1,5. In sehr niederer Temperatur ist es starr; schmilzt schon bei —40°. Bei 80° wird es gasförmig. (Wird das Hydriumnitrat mit der Hälfte seines Gewichts Wasser vermengt, so gefriert es schon bei — 10°; bei Zugabe von noch mehr Wasser sinkt der Gefrierpunkt wieder auf — 40°). Physik. Eigenschaften.

Ueber Elektrolyse des Hydriumnitrats siehe unter Nitrogenmonoxyd.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Im directen Sonnenlicht spaltet sich das Hydriumnitrat in Wasser, Nitrogendioxyd und Oxygen: $2 H N O_3$ giebt $H_2 O$ u. $2 N O_2$ u. O. Durch das Nitrogendioxyd wird das noch unzersetzte Nitrat gelbroth gefärbt.* Die Dämpfe des Nitrats durch glühende Röhren geleitet zerfallen in Wasser, Nitrogen und Oxygen; ist die Hitze nicht sehr hoch, so treten neben diesen Gasen auch niedrere Oxydationsstufen des Nitrogens auf. — Schon beim Destilliren, also bei 80°, beginnt theilweise Zersetzung, so dass das Destillat durch Nitrogendioxyd gelbröthlich gefärbt ist. Eine ähnliche Zersetzung tritt ein, wenn Hydriumnitrat mit Hydriumsulfat versetzt wird. Das Hydriumnitrat wird dadurch zunächst in Hydriumoxür und Nitrogenpentoxyd zersetzt. Das Hydriumoxür wird vom Hydriumsulfat als Krystallwasser gebunden und das Nitrogenpentoxyd zerfällt in Oxygen und Nitrogendioxyd, welches als gelbrothes Gas entweicht. (Hierauf beruht das Auftreten des Nitrogendioxyds im Anfange der Salpetersäuredarstellung. Siehe oben).

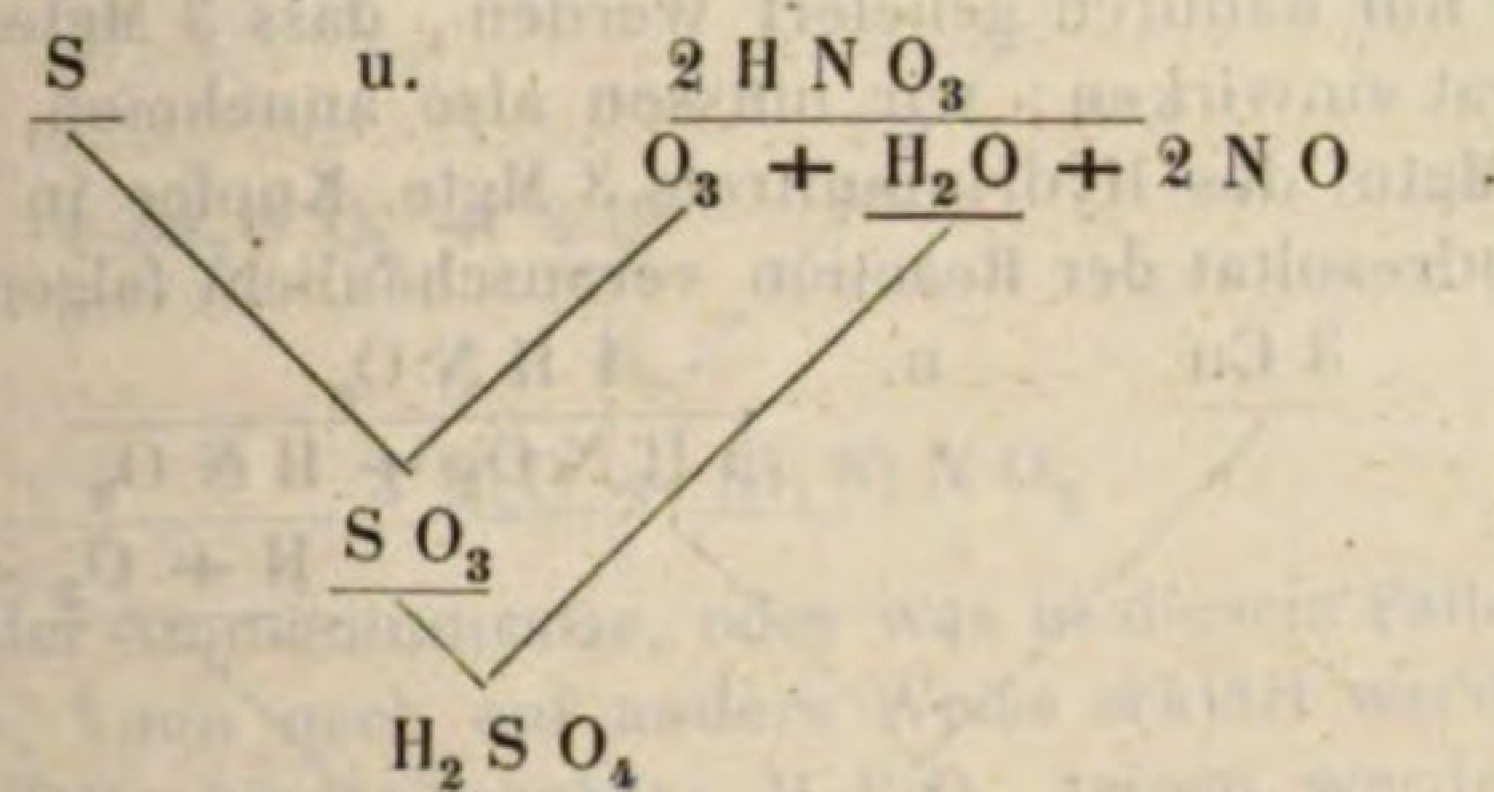
Das geschmolzene Hydriumnitrat raucht an der Luft; indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas verdunstet und durch Wasseranziehung in eine weniger flüchtige Flüssigkeit übergeht.

Beim Vermischen mit Wasser wird eine bedeutende Wärmemenge frei, indem sogenanntes Krystallwasser gebunden wird. Die dadurch erhaltene Flüssigkeit ist viel weniger leicht zersetzbar. Wird die Lösung des Hydriumnitrats in Wasser der Destillation unterworfen, dieselbe mag sehr verdünnt oder concentrirt sein, so steigt in jedem Falle der Siedepunkt, bis er endlich bei 120° constant wird. Dem nun übergehenden Destillat entspricht die Formel: $H N O_3 + 2 H_2 O$, wonach dasselbe als geschmolzenes Hydriumnitrat mit 2 Mgtn. Krystallwasser betrachtet werden muss. Beim Abkühlen erstarrt dieses Nitrat, schmilzt aber schon unter — 10°. (Die atomistische Formel dieser Verbindung ist: [$N O_5 + 5 H O$] und die Verbindung wäre demnach als das fünfte Hydrat der wasserfreien Salpetersäure zu betrachten). Specifisches Gewicht: 1,4. — Mit je mehr Wasser das Hydriumnitrat verdünnt ist, desto geringer ist sein specifisches Gewicht. Die gewöhnliche Salpetersäure des Handels enthält in der Regel 55% reines Hydriumnitrat, $H N O_3$, und zeigt dann das specifische Gewicht von 1,38 bis 1,4.

Das Hydriumnitrat hat einen stechenden eigenthümlichen Geruch und wirkt auf organische Gebilde im höchsten Grade ätzend; stark mit Wasser verdünnt ist der Geschmack des Hydriumnitrats rein sauer. (Die Lösung röthet Lackmus). Organische Stoffe werden unter gleichzeitiger Zersetzung des Nitrats zerstört; nitrogenhaltige, wie Haut, Seide etc., werden zuerst schön gelb gefärbt. Alle organischen Farbstoffe, selbst Indigo, werden durch Hydriumnitrat, auch bei grosser Verdünnung desselben, vollständig zerstört. (Auf dieses Verhalten gründet sich in der Analyse ein Nachweis des Hydriumnitrats). Kommt das Nitrat mit oxydirbaren Körpern in Berührung, so werden diese oxydirt. Das Hydriumnitrat selbst aber wird reducirt, wodurch

* Wegen dieser Eigenschaft lasse man nie Salpetersäure im directen Sonnenlichte stehen.

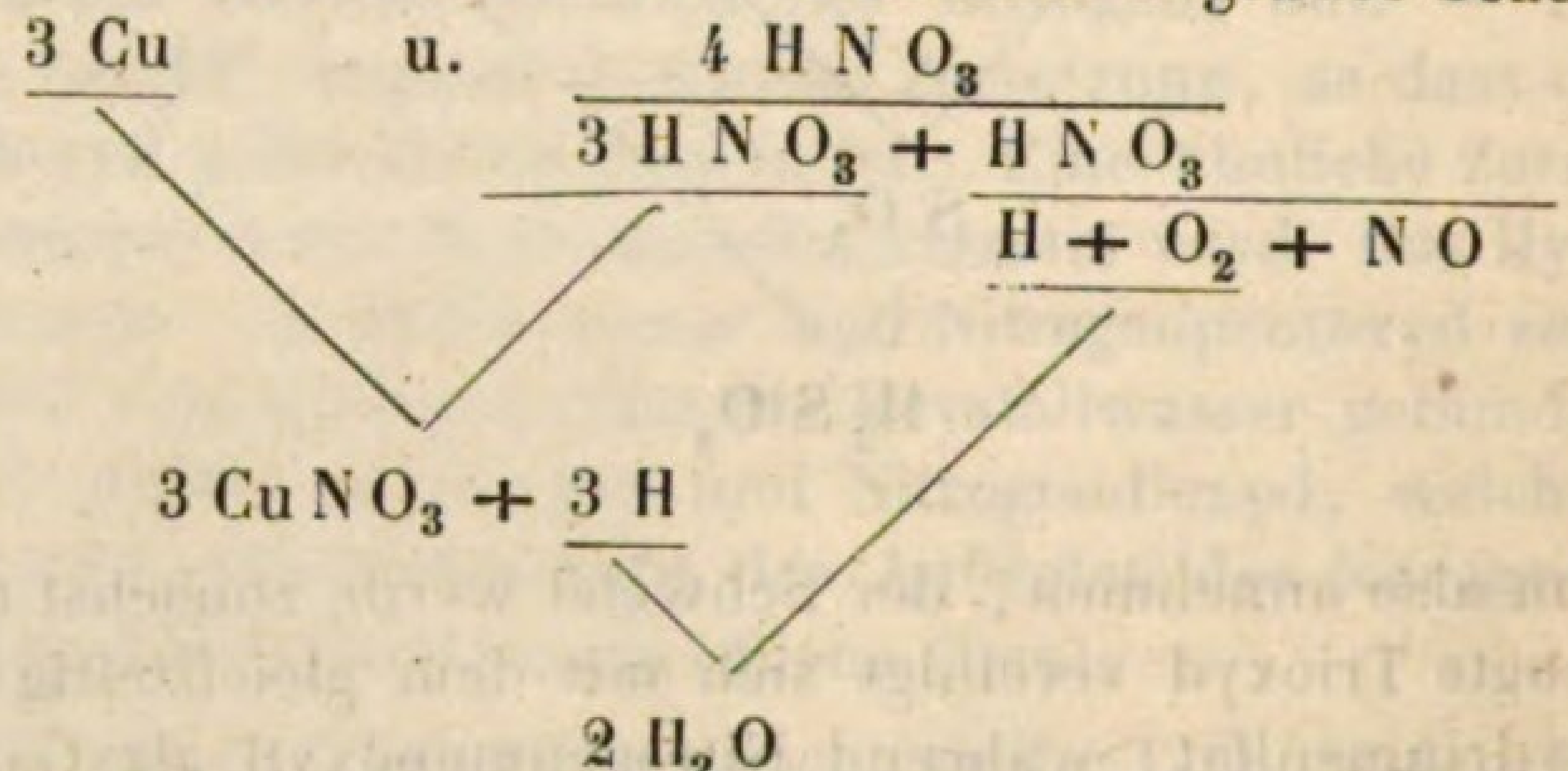
niedrere Oxydationsstufen des Nitrogens gebildet werden. Wird z. B. Schwefel mit dem Nitrat erwärmt, so erfolgt die Reaction nach folgendem Schema:



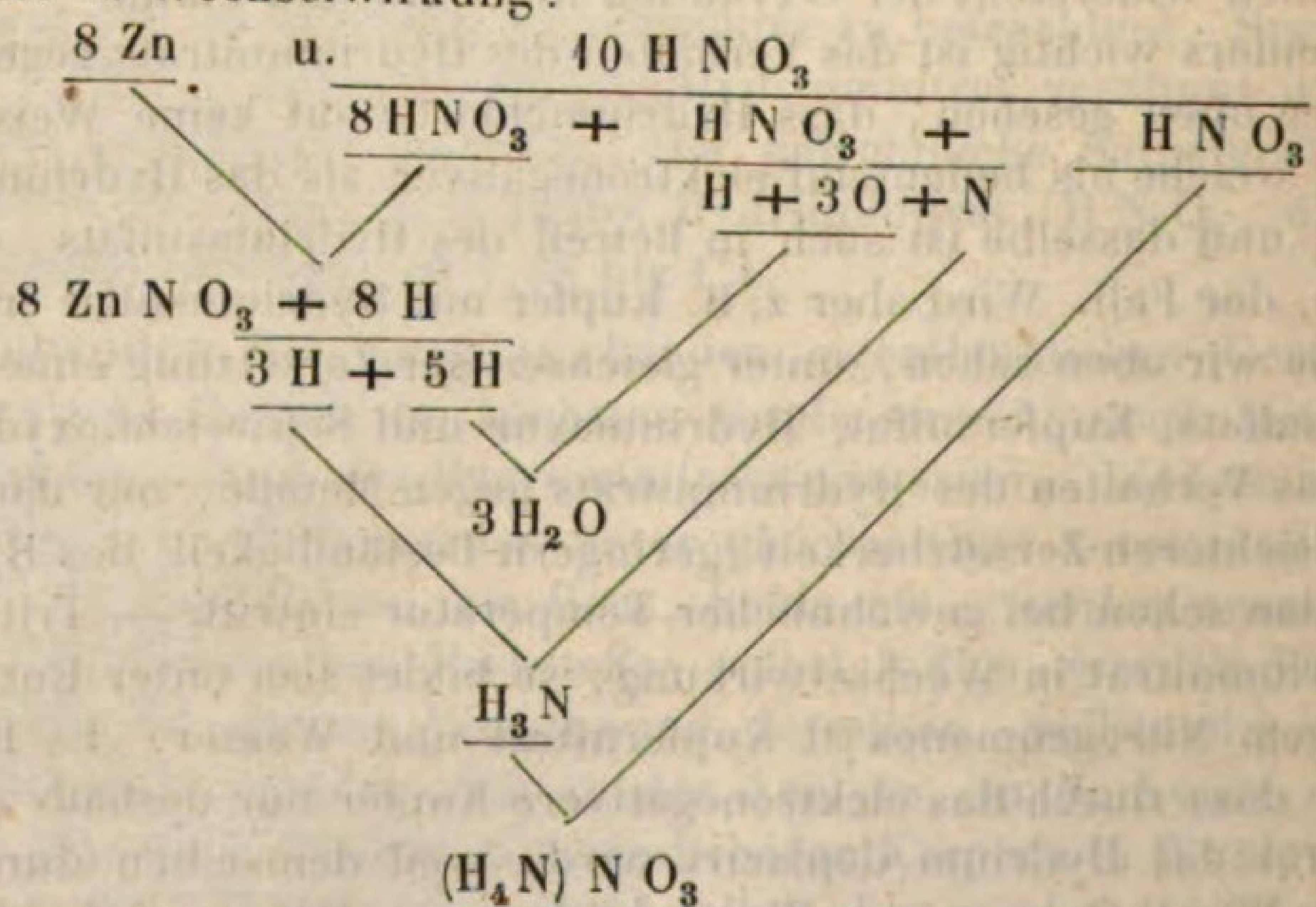
Man kann also annehmen, der Schwefel werde zunächst oxydirt und das dadurch erzeugte Trioxyd vereinigt sich mit dem gleichzeitig frei werdenden Wasser zu Hydriumsulfat, während Nitrogenmonoxyd als Gas entweicht. — Ganz ähnlich ist das Verhalten des Hydriumnitrats gegen Selen, Tellur, Iod etc. (Auf dem Verhalten zum Iod beruht, wie wir oben sahen, eine Methode zur Darstellung des Hydriumiodats). — Leitet man durch Hydriumnitrat Hydriumsulfür, so bildet sich unter theilweiser Abscheidung von Schwefel Ammoniumsulfat, $(H_4N)_2\,S\,O_4$, und Nitrogenmonoxyd. — Leitet man in Hydriumnitrat Schwefeldioxydgas, so entsteht Hydriumsulfat und Nitrogendioxyd: $2\,H\,N\,O_3$ u. $S\,O_2$ geben $H_2S\,O_4$ u. $2\,N\,O_2$. — (Es lässt sich auf dieses Verhalten eine Methode der Darstellung des Nitrogendioxyds gründen). Ist das Hydriumnitrat nicht wasserhaltig, so bilden sich in der Flüssigkeit nach und nach Krystalle, von welchen aber erst weiter unten, bei dem Verhalten des Nitrogendioxyds gegen Hydriumsulfat, die Rede sein kann. — Fast alle Elemente werden direct durch geschmolzenes Hydriumnitrat oxydirt; von den bekanntern Metallen widersteht der Oxydation nur Gold und Platin.

Besonders wichtig ist das Verhalten des Hydriumnitrats gegen die Metalle. Wir haben oben gesehen, dass Hydriumchlorür auf keine Weise auf Metalle einwirkt, welche als bedeutend elektronegativer als das Hydrium zu betrachten sind, und dasselbe ist auch in Betreff des Hydriumsulfats, wenigstens in der Kälte, der Fall. Wird aber z. B. Kupfer mit Hydriumsulfat erhitzt, so entsteht, wie wir oben sahen, unter gleichzeitiger Zersetzung eines Antheils des Hydriumsulfats, Kupfersulfut, Hydriumoxür und Schwefeldioxyd. Ganz ähnlich ist das Verhalten des Hydriumnitrats gegen Metalle, nur dass hier wegen der viel leichteren Zersetzbarkeit (geringern Beständigkeit) des Hydriumnitrats die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. — Tritt z. B. Kupfer und Hydriumnitrat in Wechselwirkung, so bildet sich unter Entwicklung von gasförmigem Nitrogenmonoxyd Kupfernitrat und Wasser. Es ist hier anzunehmen, dass durch das elektronegativere Kupfer nur deshalb aus dem Hydriumnitrat das Hydrium deplacirt wird, weil demselben durch das überschüssige Nitrat Oxygen zur Wasserbildung zugeführt wird, dass also hier ungefähr dieselbe Reaction statt hat, als wenn das Hydriumnitrat mit Kupferoxür in Berührung wäre. — Da wir nun annehmen, das Nitrogenmonoxyd trete in Folge der Einwirkung des frei werdenden Hydriums auf, so sind zur

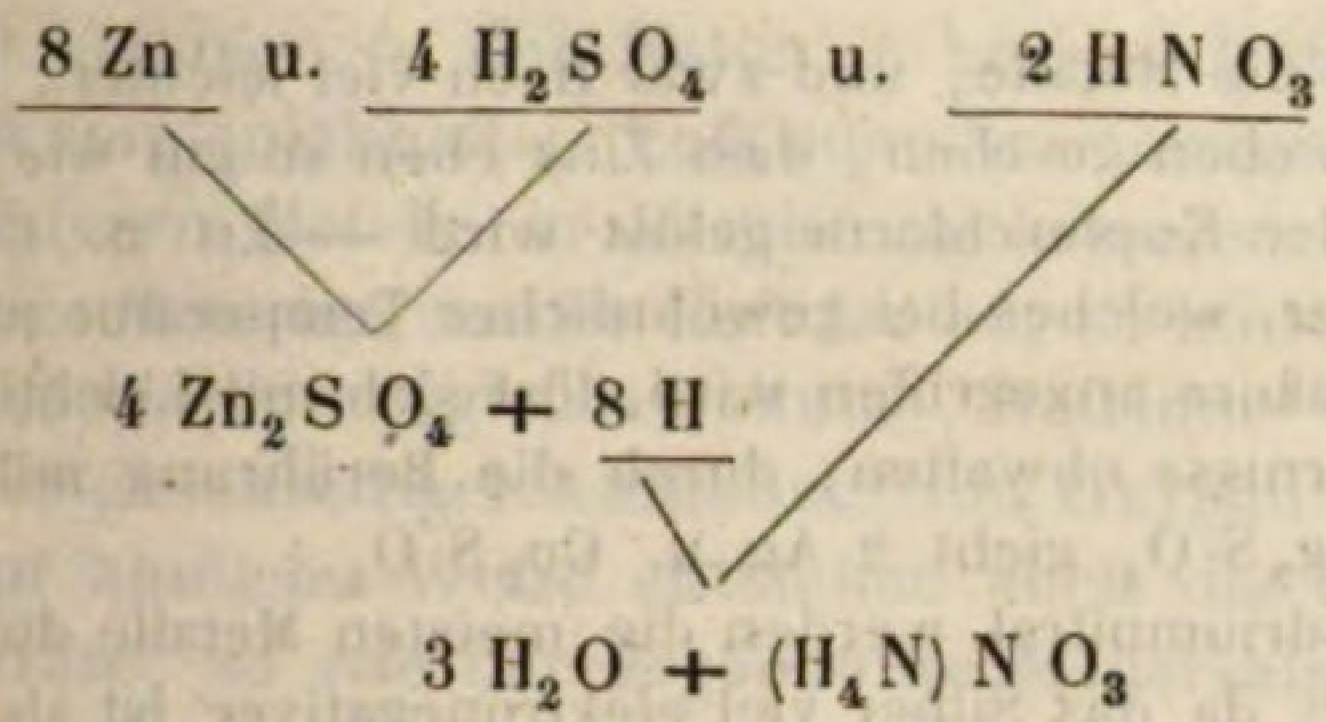
Erzeugung von 1 Mgt. Nitrogenmonoxyd aus dem Hydriumnitrat 3 Mgte. Hydrium nothwendig: HNO_3 u. 3 H giebt $2 H_2O$ u. NO; diese 3 Mgte. Hydrium können aber nur dadurch geliefert werden, dass 3 Mgte. Kupfer auf 3 Mgte. Hydriumnitrat einwirken; wir müssen also annehmen, dass bei diesem Process mit 4 Mgtn. des Hydriumnitrats 3 Mgte. Kupfer in Wechselwirkung treten. Das Endresultat der Reaction veranschaulicht folgendes Schema:



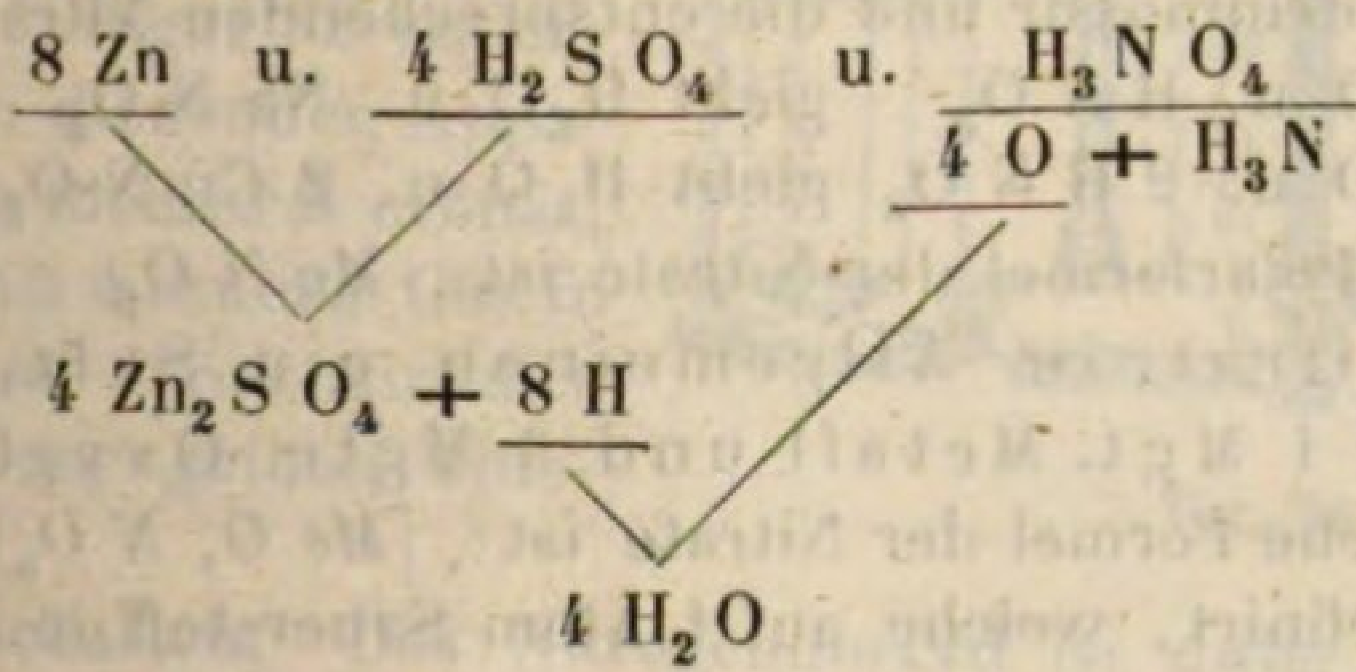
Ist das Hydriumnitrat mit viel Wasser vermischt, so dass die Einwirkung weniger stürmisch vor sich geht, so kann es kommen, dass sich das Metall ganz ohne Gasentwicklung auflöst, indem dann das Hydrium auch dem Nitrogenmonoxyd das Oxygen entzieht, wodurch eigentlich Nitrogen frei werden müsste; allein diess tritt unter diesen Umständen nicht als solches auf, sondern vereinigt sich mit einem andern Theil des frei werdenden Hydriums im Moment seines Auftretens, *in statu nascendi*, zu Hydriumnitrür, welches aber wiederum nicht als solches zum Vorschein kommt, da es mit einem Antheil des Hydriumnitrats sogleich zur Entstehung von Ammoniumnitrat — H_3N u. HNO_3 giebt $(H_4N) NO_3$ — Veranlassung giebt. Dieser Vorgang findet statt, wenn z. B. Zink mit verdünntem Hydriumnitrat in Berührung kommt. Es treten dabei 8 Mgte. Zink mit 10 Mgtn. Nitrat nach folgendem Schema in Wechselwirkung:



Ganz ähnlich ist die Reaction, wenn man ein mit viel Wasser verdünntes Gemisch von Hydriumsulfat und Hydriumnitrat auf Zink einwirken lässt. Unter gewissen Umständen tritt auch hier weder Hydrium noch Nitrogenmonoxyd auf, so dass nur Zinksulfat und Ammoniumnitrat gebildet wird:



Das Auftreten der Ammoniumsalze, oder was in diesem Falle dasselbe ist, des Hydriumnitrürs, kann noch auf andere Weise erklärt werden. Wie wir weiter unten beim Trihydriumphosphat: $H_3P\,O_4$ zeigen werden, lässt sich verdünnte Lösung des Hydriumnitrats auch als ein Tridiodsalz betrachten und durch die Formel: $H_3N\,O_4$ bezeichnen.* Wie nun bei manchen Processen unter gewissen Umständen das Hydriumsulfat durch Oxygenentziehung in Hydriumsulfür übergeht (: $H_2S\,O_4 - 4\ O$ giebt H_2S), so lässt sich auch hier annehmen, dass das Hydriumnitrür in Folge einer Desoxydation des Trihydriumnitrats durch das frei werdende Hydrium entstehe. Den Process veranschaulicht folgendes Schema:



Aus dem Bisherigen geht hervor, dass die Metalle nicht einfach in dem Hydriumnitrat löslich sind, sondern dass bei der Wechselwirkung derselben mit dem Nitrat unter theilweiser Zersetzung desselben ein neues in Wasser lösliches Nitrat entsteht. In Betreff dieses Verhaltens liest man ganz allgemein, dass die meisten Metalle in Salpetersäure löslich seien.

Diese vage, unrichtige Redensart findet man auch auf das Verhalten der übrigen Säuren gegen Metalle ausgedehnt; es möchte daher hier der Ort sein, etwas näher auf dasselbe einzugehen.

Zink löst sich weder in Salzsäure (Hydriumchlorür), noch Schwefelsäure (Hydriumsulfat); denn nach der Lösung des Metalls ist weder Salzsäure noch Schwefelsäure vorhanden, und das Zink kann daher nicht in den Säuren gelöst sein. Ebenso ist das Kupfer nicht in der Salpetersäure gelöst, sondern das entstandene Kupfernitrat befindet sich in wässriger Lösung. — Der chemische Sprachgebrauch ist voll Inconsequenzen, aber man muss consequent sein. Eben so gut

* Auch das bei 120° erhaltene Destillat des Hydriumnitrats, welches wir oben als: $H\,N\,O_3 + 2\ H_2O$ betrachteten, lässt sich als Tridiodsalz der Formel: $H_3N\,O_4 + H_2O$ auffassen, und zwar wegen folgender Analogien: Monodiodsalz $H\,Cl\,O_4$; Didiodsalz $H_2S\,O_4$; Tridiodsalz $H_3N\,O_4$. Zugleich muss noch bemerkt werden, dass der Wassergehalt des destillirten Nitrats noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Man thut vielleicht am besten, das Destillat direct als: $H_3N\,O_4$ zu betrachten.

als in Säuren sind die Metalle, und zwar noch viel leichter, in manchen Salzen löslich. Wir haben oben gesehen, dass Zink eben so gut wie von Salzsäure auch von Kupfersulfat oder Kupferchlorür gelöst wird — Zn u. Cu Cl giebt Cu u. Zn Cl — und Kupfer, welches bei gewöhnlicher Temperatur weder von Salzsäure noch von Schwefelsäure angegriffen wird, löst sich mit Leichtigkeit, so weit nicht mechanische Hindernisse obwalten, durch die Berührung mit wässrigem Silbersulfat: 2 Cu u. $Ag_2 S\ O_4$ giebt 2 Ag u. $Cu_2 S\ O_4$.

Wie durch Hydriumnitrat werden die meisten Metalle durch Silbernitrat gelöst, nur dass hier, da das Silber viel elektronegativer ist als das Hydrium, das neue Nitrat einfach durch Deplacirung des Silbers durch das elektropositivere Metall entsteht: $Ag\ N\ O_3$ u. Cu giebt Ag u. $Cu\ N\ O_3$, und in diesem Falle fällt gewiss keinem Chemiker ein, zu sagen, dass Kupfer im Silbernitrat löslich ist.

Der Ausdruck, dass die Metalle in Säuren löslich sind, ist daher offenbar unstatthaft; höchstens ist, wenn man sich kurz fassen will, zu sagen erlaubt, dass die Metalle durch Säuren in Lösung gebracht werden können. Viel besser aber und fast eben so kurz sagt man: die meisten Metalle geben mit Hydriumsalzen unter Deplacirung des Hydriums entsprechende in Wasser lösliche Metallsalze.

Durch Wechselwirkung des Hydriumnitrats mit den Oxüren entstehen ohne Ausnahme Hydriumoxür und die entsprechenden Nitrate:

$$Na\ H, O \text{ u. } H\ N\ O_3 \text{ giebt } H_2O \text{ u. } Na\ N\ O_3$$
$$Cu_2O \text{ u. } 2\ H\ N\ O_3 \text{ giebt } H_2O \text{ u. } 2\ Cu\ N\ O_3.$$

Nitrate. Die generelle Polarformel der Nitrate ist: $Me\ N\ O_3$. Wir verstehen unter einem Nitrat im Allgemeinen ein Salz, welches auf 1 Mgt. Nitrogen 1 Mgt. Metall und 3 Mgte. Oxygen enthält. Die generelle atomistische Formel der Nitrate ist: [$Me\ O,\ N\ O_5$] und sie werden danach als Salze definirt, welche auf 1 Atom Sauerstoff in der Base 5 Atome Sauerstoff in der Säure enthalten.

Die Nitrate zeigen manche Analogie mit den Chloraten. Wie diese werden sie durch Hitze zersetzt; aber es bleibt hier nicht ein den Chlorüren analoges Nitrür, sondern ein Oxür zurück und das Nitrogen entweicht entweder in Verbindung mit einem Theil des Oxygens als Nitrogendioxyd oder als Nitrogen neben Oxygen. Der erstere Fall tritt ein, wenn die Zersetzung in nicht allzu hoher Temperatur statt hat; z. B. beim Erhitzen des Bleinitrats: $2\ Pb\ N\ O_3$ geb. Pb_2O u. O u. $2\ N\ O_2$. Ist dagegen zur Zersetzung eine sehr hohe Temperatur erforderlich, so zerfällt auch das Dioxyd bei seinem Auftreten sogleich in Nitrogen und Oxygen. Diess ist z. B. der Fall wenn das Kaliumnitrat durch Hitze zersetzt wird: $2\ K\ N\ O_3$ geb. K_2O u. 2 N u. 5 O. — (Das Kaliumnitrat und Natriumnitrat geht beim Erhitzen zuerst unter Abgabe von nur 1 Mgt. Oxygen in Nitrit über: $K\ N\ O_3$ giebt $K\ N\ O_2$ u. O). — Höchst interessant ist die Zersetzung des Ammoniumnitrats durch Wärme. Es zerfällt gerade auf in Wasser und Nitrogenoxür: $(H_4N)\ N\ O_3$ giebt $2\ H_2O$ u. N_2O. — Auf diese Reaction werden wir weiter unten bei der Betrachtung des Nitrogenoxürs zurückkommen.

Werden Nitrate mit oxydirbaren Körpern gemengt und erhitzt, so tritt eine Verpuffung, Explosion ein. (Das Schiesspulver ist ein Gemenge von Salpeter, Kohle und Schwefel).

Einige Nitrate kommen in der Natur in grosser Menge vor. Sie bilden sich überall da, wo ammoniakhaltige Luft oder Ammoniumsalze mit den Oxüren der elektropositivern Metalle in Berührung kommen. Wenn z. B. organische nitrogenhaltige Materien an der Luft faulen, so bilden sich Ammoniumverbindungen, welche, wenn zugleich Kalium-, Natrium- oder Calciumhydrat vorhanden ist, unter gleichzeitiger Aufnahme von Oxygen die entsprechenden Nitrate liefern. (Auf ähnliche Weise entstehen auch die in der Ackerkrume vorkommenden Nitrate, so wie der sogenannte Mauersalpeter in den Ställen etc.). — Die wichtigsten Nitrate sind das Kalium- und Natriumnitrat.

Nitrogendioxyd: NO_2; Untersalpetersäure: $[NO_4]$.

Darstellung. Wie wir schon oben angegeben, tritt dieser höchst interessante Körper bei der Zersetzung mancher Nitrate durch Wärme auf. Zu seiner Darstellung empfiehlt sich vor allen andern Nitraten das Bleinitrat. Man bringt in eine mit Thon beschlagene Retorte wohlgetrocknetes Bleinitrat und verbindet diese mit einer U förmigen Vorlage, welche durch eine Kältemischung gut abgekühlt wird. Figur 92 veranschaulicht den dazu dienenden Apparat.* Wird nun das Bleinitrat erhitzt, so geht das Oxyd als braunes Gas in die Vorlage über und condensirt sich in derselben zu einer gelben Flüssigkeit.

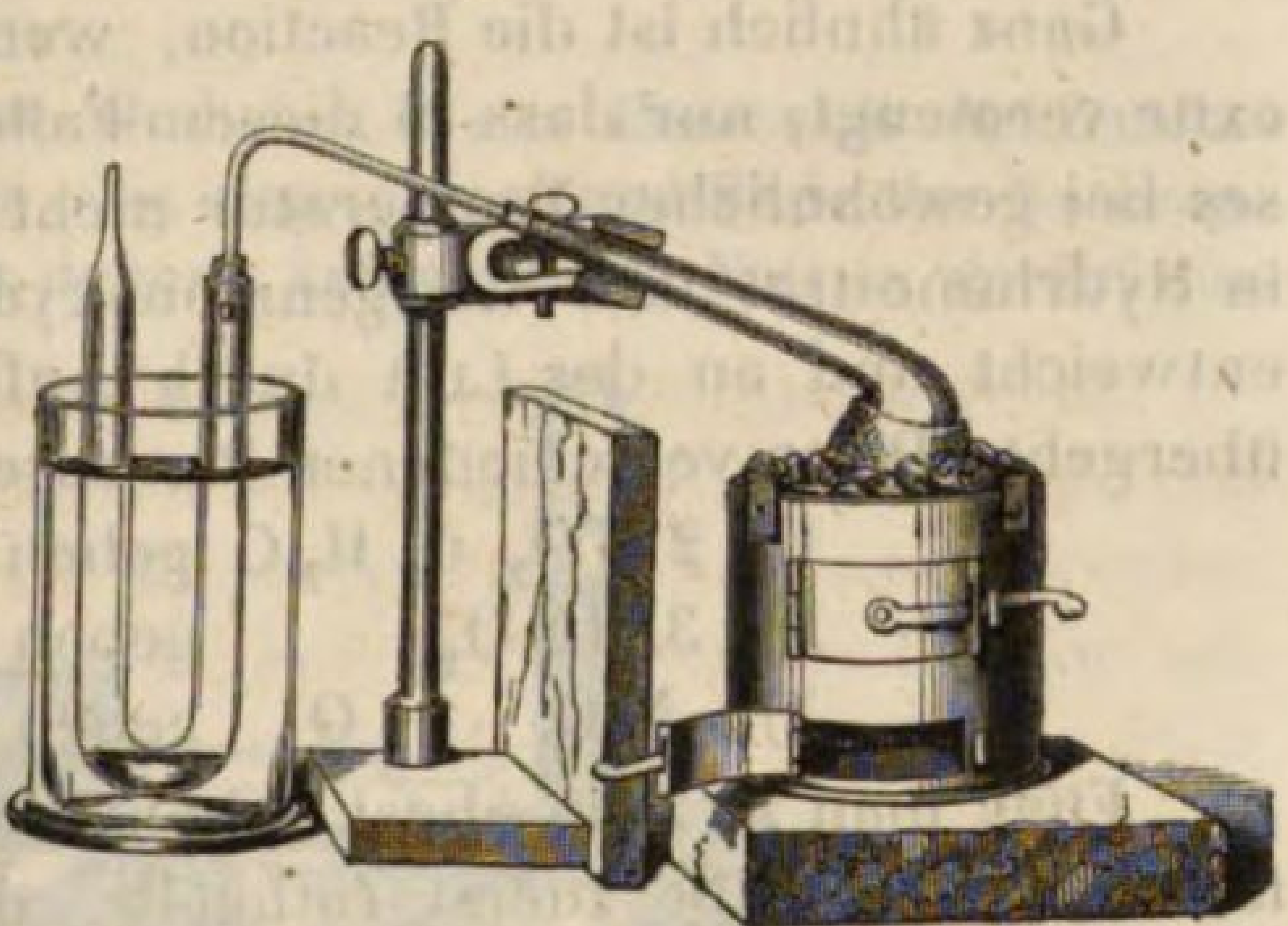


Fig. 92.

Physk. Eigenschaften. Das Nitrogendioxyd ist unter — 13⁰ krystallinisch, farblos. Die Krystalle schmelzen bei — 13⁰ zur farblosen Flüssigkeit, welche aber beim Wärmerwerden sich gelb färbt und bei gewöhnlicher Temperatur eine orangerothe Farbe annimmt. Ihr specifisches Gewicht ist 1,45. Bei 28⁰ siedet die Flüssigkeit und geht in ein tief braunrothes Gas über. — Die Dichte des Gases ist 23. Durch den directen Versuch wurde sie als 24,89 gefunden. Wie wir weiter unten zeigen werden, besteht das Dioxyd aus 1 Vol. Nitrogen und 2 Vol. Oxygen, und diese sind daher in ihm auf 2 Volume condensirt: $\frac{14 + 32}{2} = 23$. Dass diese berechnete Dichte so erheblich von der gefundenen differirt, erklärt sich aus der leichten Zersetzbarkeit des Gases und den dadurch bedingten Beobachtungsfehlern. Physik. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Das Nitrogendioxyd hat einen unangenehmen Geruch und greift die Athmungswerkzeuge in hohem Grade an. Es ist in vielen Chem. Eigenschaften.

* Gegen Ende muss die Hitze so hoch gesteigert werden, dass eine unbeschlagene Retorte weich werden würde. Man gebe dem Retortenhals die Stellung, wie sie die Figur zeigt, damit sich in demselben kein Dioxyd condensire, wodurch der Kork zerstört werden würde. Als Kältemischung nehme man ein Gemenge von Salzsäure und Glaubersalz. — Auch Eis ist vollkommen ausreichend. — Will man nur kleine Mengen des Dioxyds darstellen, so bringt man das Bleinitrat, statt in eine Retorte, in eine Glasröhre und erhitzt diese in einem Liebig'schen Ofen.

Beziehungen das Analogon des Chlors und Broms. Wie diese macht es das Iod aus seinen Verbindungen, in welchen es eine elektronegative Function hat, frei und übernimmt besonders in den organischen Verbindungen häufig die Function des Chlors. — Durch Rothgluth wird das Dioxyd in Nitrogen und Oxygen zersetzt. Oxydirbare Körper, wie Hydriumsulfür, Schwefeldioxyd etc. entziehen ihm das Oxygen. Bringt man z. B. glühende Kohle in das Gas, so brennt sie darin fast mit derselben Lebhaftigkeit als im Oxygen. Ebenso bilden die meisten Metalle mit dem Dioxyd unter Abscheidung des Nitrogens Oxüre oder Oxyde.

Höchst interessant ist das Verhalten des Nitrogendioxyds zu Oxüren. Lässt man das Nitrogendioxyd von Natriumhydratlösung absorbiren, so bildet sich Natriumnitrat und Natriumnitrit: 2 Na H O u. 2 NO_2 geben H_2O u. Na NO_3 u. Na NO_2.

Ganz ähnlich ist die Reaction, wenn man Nitrogendioxyd mit Hydriumoxür vermengt, nur dass in diesem Falle nicht Hydriumnitrit entsteht, da dieses bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestehen kann, sondern sich sogleich in Hydriumnitrat und Nitrogenmonoxyd umsetzt, welches letztere gasförmig entweicht und an der Luft durch Aufnahme von Oxygen wieder in Dioxyd übergeht. Diese verschiedenen Processe veranschaulichen folgende Schemata:

1) 2 NO_2 u. H_2O geben HNO_3 u. HNO_2
2) 3 HNO_2 geben HNO_3 u. H_2O u. 2 NO
3) NO u. O geben NO_2.

Fügt man zu dem abgekühlten Dioxyd das Wasser nur tropfenweise, so färbt sich dasselbe zuerst rothgelb, dann grünblau und wird endlich ganz farblos. Das Nähere über diese Umsetzung siehe unter Nitrogenmonoxyd.

Im hohen Grade wichtig ist das Verhalten des Nitrogendioxyds gegen Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser, weil auf diesem Vorgang die Methode zur Darstellung des Hydriumsulfats beruht. Wir werden hierauf unter Nitrogenmonoxyd zurückkommen.

Analyse des Nitrogendioxyds. Leitet man über glühendes Kupfer das Gas einer abgewogenen Menge Nitrogendioxyd, so kann aus dem Volum des sich entwickelnden Nitrogens die Zusammensetzung desselben bestimmt werden. Zur Analyse dient der Figur 93 abgebildete Apparat. Die Röhre im Ofen ist mit

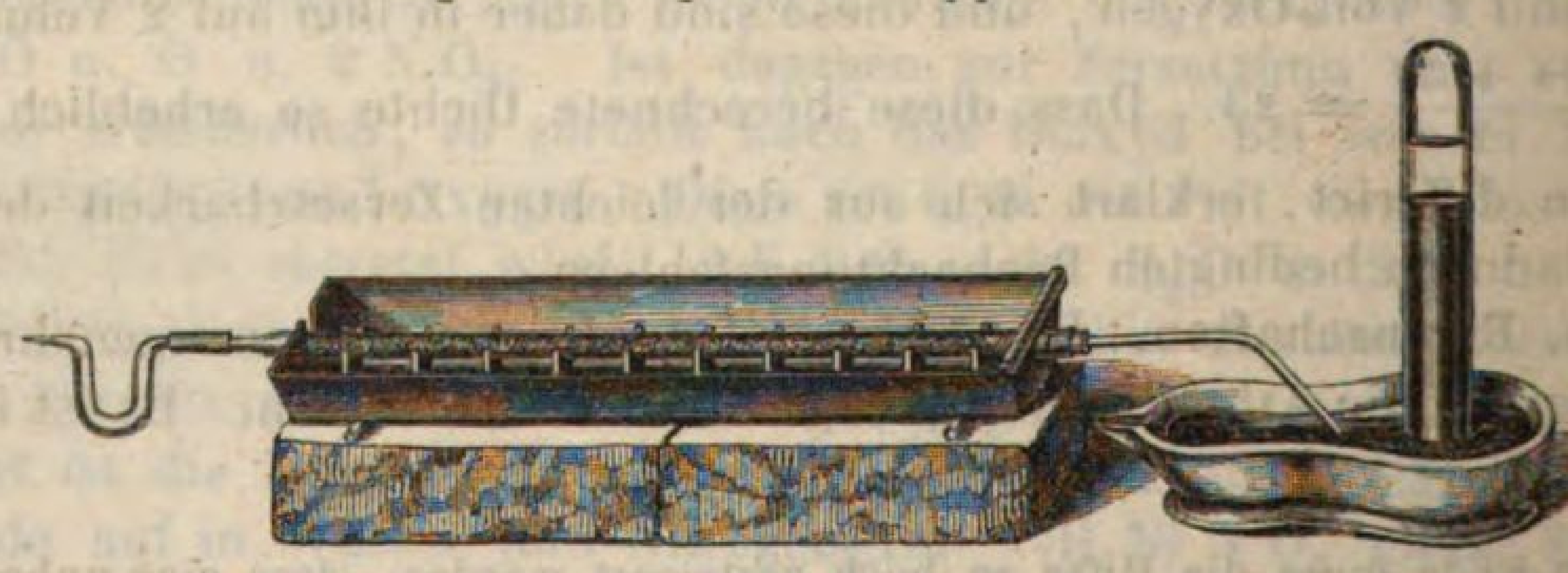


Fig. 93.

metallischem Kupfer gefüllt und die Luft in derselben ist durch Kohlensäure verdrängt. Das an dem einen Ende der Röhre durch Kautschuck befestigte U förmige Röhrchen enthält eine abgewogene Menge Nitrogendioxyd. Es ist an beiden Enden in Spitzen ausgezogen und zugeschmolzen. Nachdem das Kupfer in der Röhre

bis zum Glühen erhitzt ist, bricht man die Spitze des U.förmigen Röhrchens, welche in die Verbrennungsröhre hereinragt, durch Andrücken an dieselbe ab und erwärmt das Nitrogendioxyd so weit, dass es langsam in Gasform übergeht. Durch das glühende Kupfer wird dem Gase das Oxygen entzogen und das freiwerdende Nitrogen wird über Quecksilber aufgefangen. Ist auf diese Weise alles Nitrogendioxyd zersetzt, so wird auch die andere Spitze des U förmigen Röhrchens abgebrochen und durch den Apparat so viel Kohlensäure geleitet, dass dadurch alles in demselben enthaltene Nitrogen in den Cylinder übergeführt wird. In diesem Cylinder hat man nun ein Gemenge von Nitrogen und Kohlensäure. Zu diesem lässt man Natriumhydratlösung treten, um die Kohlensäure zu entfernen. — Nachdem die nothwendigen Correcturen in Bezug auf Temperatur, Barometerstand, Tension des Wasserdampfes vorgenommen, lässt sich aus dem Volum des erhaltenen Nitrogens sein Gewicht berechnen und wird diess von dem Gewichte der angewandten Menge Dioxyd abgezogen, so ergiebt die Differenz das Gewicht des in ihm enthaltenen Oxygens.

Analyse der Nitrate. In ganz ähnlicher Weise lässt sich die Zusammensetzung der Nitrate darthun. In das eine zugeschmolzene Ende der Verbrennungsröhre (Figur 94) giebt man etwas doppelt kohlensaures Natron, darauf eine



Fig. 94.

Schicht Kupferdrehspäne und nun eine abgewogene Schicht, z. B. 2 Grm. Bleinitrat. Hierauf wird die ganze Röhre mit Kupferdrehspänen erfüllt. — Durch Erwärmen des doppeltkohlensauren Natrons wird durch die sich daraus entbindende Kohlensäure zunächst alle atmosphärische Luft verdrängt, und dann die Mündung der Gasleitungsröhre unter den mit Quecksilber erfüllten Cylinder gebracht. Ist diess geschehen, so nimmt man vom zugeschmolzenen Ende das Feuer weg, bringt das Kupfer zwischen dem Nitrat und der Gasleitungsröhre zum Glühen und zersetzt nun das Bleinitrat dadurch, dass man auch diesen Theil der Röhre erhitzt. Das Bleinitrat zerfällt, wie oben schon angegeben, in Bleioxür, Oxygen und Nitrogendioxyd. Sämmtliches Oxygen wird von dem glühenden Kupfer aufgenommen und das Nitrogen geht in den Cylinder über. Ist das Bleinitrat vollständig zersetzt, so erwärmt man nun, um das in der Röhre noch befindliche Nitrogengas ebenfalls dem Cylinder zuzuführen, zum zweiten Mal das doppelt kohlensaure Natron, damit die sich entwickelnde Kohlensäure das Nitrogen aus der Röhre verdränge. Man hat also auch hier, wie beim vorigen Versuch, in dem Cylinder ein Gemenge von Nitrogen und Kohlensäure. Letztere wird durch Natronlauge entfernt. Angenommen, man hätte nach den nothwendigen Correcturen 134,5 C.C. Nitrogen erhalten, so sind diess, da 1 C.C. 0,0001256 Grm. wiegt, in Gewicht ausgedrückt 0,169 Grm. und man hätte also gefunden, dass in 2 Grm. Bleinitrat 0,169 Grm. Nitrogen enthalten sind. — Bestimmt man nun noch die Quantität Blei, welche in 2 Grm. Bleinitrat enthalten ist, so lässt sich aus dieser

und der vorigen Bestimmung des Nitrogens der Gehalt an Oxygen in dem Nitrate berechnen.

Die Zusammensetzung der Nitrate kann aber, da man weiss, dass das Bleinitrat durch Glühen vollständig in Bleioxür übergeht, noch einfacher ermittelt werden. Angenommen, man hätte durch Glühen 2 Grm. Bleinitrat vollständig zersetzt und gefunden, dass das rückständige Bleioxür 1,361 Grm. wiegt, so ergiebt sich daraus das Gewicht des ausgetretenen Nitrogens und Oxygens als 2 — 1,361 = 0,639. Aus dem vorigen Versuch ist bekannt, dass in 2 Grm. Blèinitrat 0,169 Nitrogen enthalten sind; das Gewicht des Oxygens, welches aus dem Nitrat durch das Glühen entweicht, ist daher 0,639 — 0,169 = 0,470 Grm. Rechnet man hierzu noch das Oxygen, welches in den 1,361 Grm. Bleioxür enthalten ist, so giebt die Summe das Gewicht des in 2 Grm. Bleinitrat enthaltenen Oxygens. — In 1 Mgt. Bleioxür ($Pb_2O = 222$) sind 206 Gwthe. Blei und 16 Gwthe. Oxygen: in 1,361 Gwthn. Bleioxür sind daher 1,263 Gwthe. Blei und 0,098 Gwthe. Oxygen. — 2 Grm. Bleinitrat enthalten also auf 1,263 Grm. Blei 0,169 Nitrogen und 0,568 Grm. Oxygen. Berechnet man hieraus, wie viel mit 1 Mgt. Blei (Pb = 103) Nitrogen und Oxygen verbunden ist, so ergeben sich 14 Gwthe. = 1 Mgt. Nitrogen und 48 Gwthe. = 3 Mgte. Oxygen und die Formel des Bleinitrats ist daher: $Pb\,N\,O_3$.

Rothe rauchende Salpetersäure; Acidum nitricum fumans. — Die Dämpfe von Nitrogendioxyd werden in grosser Menge von Hydriumnitrat aufgenommen; es entsteht dadurch eine rauchende gelbrothe Flüssigkeit, welche unter dem Namen rauchende Salpetersäure bekannt ist. Einfacher wird diese Flüssigkeit, durch Erhitzen eines Gemenges aus 2 Mgtn. Kalium- oder Natriumnitrat mit 1 Mgt. Hydriumsulfat in Destillationsgefässen erhalten.

Es wurde schon oben bei der Darstellung des Hydriumnitrats angegeben, dass, wenn man bei der Darstellung der Salpetersäure den Salpeter und die Schwefelsäure in dem eben erwähnten Verhältniss anwendet, die Temperatur gegen Ende so hoch gesteigert werden muss, dass das auftretende Hydriumnitrat sogleich in Wasser, Oxygen und Nitrogendioxyd zerfällt. Nimmt man die Erhitzung in Destillationsapparaten vor, so wird das zuletzt übergehende Nitrogen-

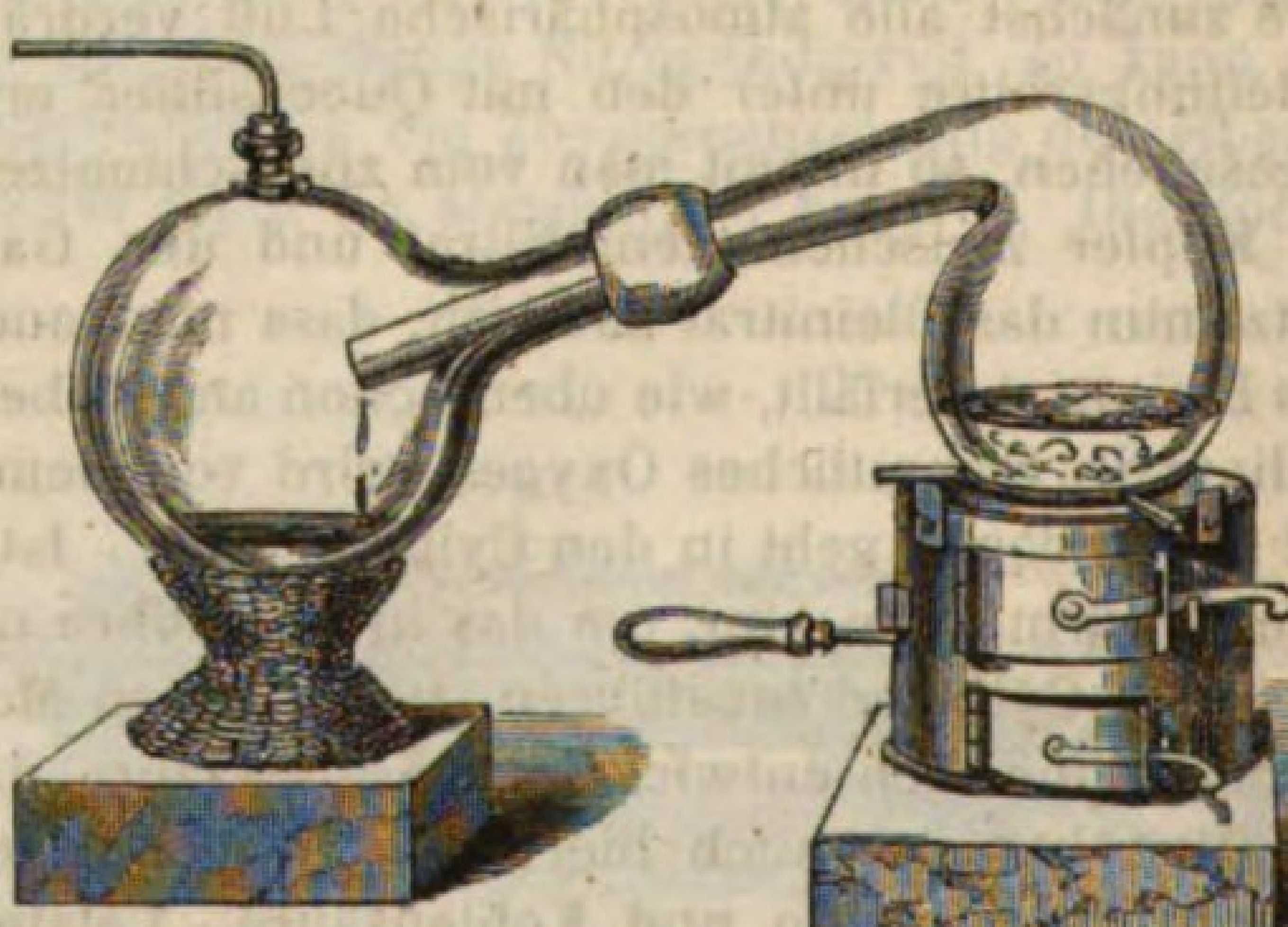


Fig. 95.

dioxyd von dem Hydriumnitrat aufgenommen und man kann also auf diese Weise die rauchende Salpetersäure in beliebiger Menge darstellen. — In der Retorte Figur 95 befindet sich das Gemenge von 2 Mgtn. Natriumnitrat und 1 Mgt. Hy-

driumsulfat. Beim Erhitzen geht zunächst hauptsächlich nur Hydriumnitrat in die Vorlage über. Beim Steigern der Hitze füllt sich aber sowohl die Retorte als die Vorlage mit tiefgelbrothen Dämpfen von Nitrogendioxyd, welche grösstentheils von dem Hydriumnitrat in der Vorlage aufgenommen werden. Die nicht absorbirten Dämpfe werden durch Glasröhren in einen gut ziehenden Schornstein geleitet. — Wo es sich bloss um Darstellung der rauchenden Salpetersäure handelt, werden alle Korke vermieden; aber es ist dann für sehr gute Abkühlung der Vorlage Sorge zu tragen.

Eigenschaften. Die rothe rauchende Salpetersäure ist keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge von Hydriumnitrat und Nitrogendioxyd; denn, lässt man durch dieselbe längere Zeit Luft streichen, so wird dadurch alles Nitrogendioxyd mit weggeführt. — Das Gemenge hat in der Regel ein specifisches Gewicht von 1,5. — Die rauchende Salpetersäure zeigt beim successiven Vermengen mit Wasser dieselbe Farbenveränderung, welche wir schon beim reinen Nitrogendioxyd hervorhoben und es ist klar, dass die Eigenschaften dieser Flüssigkeit überhaupt theils die des Hydriumnitrats, theils des Nitrogendioxyds sind. — Bringt man in ein Proberöhrchen etwas rauchende Salpetersäure, erwärmt dieselbe und führt man nun eine glimmende Sprengkohle ein, so verbrennt diese mit grosser Lebhaftigkeit, besonders beim Berühren der Flüssigkeit. — Durch die Gegenwart des Dioxyds ist diese Flüssigkeit ein noch energischeres Oxydationsmittel als das reine Hydriumnitrat, und sie findet daher in den Laboratorien sehr häufig Anwendung. Eigenschaften.

Nitrogentrioxyd: N_2O_3:* wasserfreie salpetrige Säure: [NO_3]. Wegen der ungemein leichten Zersetzbarkeit ist diese Verbindung in vollkommen reinem Zustand kaum bekannt. — Giebt man zu stark abgekühltem Nitrogendioxyd nach und nach Wasser, so nimmt die Flüssigkeit, indem sich 4 Mgte. Nitrogendioxyd mit 1 Mgt. Wasser in 2 Mgtn. Hydriumnitrat und 1 Mgt. Nitrogentrioxyd umsetzen, eine grüne Farbe an: $4\ NO_2$ u. H_2O giebt $2\ HNO_3$ u. N_2O_3. Hat man so viel Wasser zugegeben, dass die Seite 214 besprochene Verbindung des Hydriumnitrats mit 2 Mgtn. Wasser: $H\ N\ O + 2\ H_2O$ entstehen kann, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere dunkelblau gefärbte fast reines Nitrogentrioxyd, die obere grüngefärbte aber eine Lösung von etwas Nitrogendioxyd und von Nitrogentrioxyd in dem Hydriumnitrat ist. Unterwirft man nun die beiden Schichten, ohne sie zu trennen, bei ganz gelinder Temperatur der Destillation, so geht nur die blaue Schichte über und das Destillat besteht daher aus fast reinem Nitrogentrioxyd. Die Vorlage muss mit einer Kältemischung umgeben sein.

Eine andere Methode der Darstellung, besonders durch theilweise Reduction des Hydriumnitrats durch Stärke oder Zucker siehe unter Nitrogenmonoxyd.

Eigenschaften. Das Nitrogentrioxyd ist eine blaue Flüssigkeit, die sich schon in der Nähe des Gefrierpunktes unter Ausstossung von braunen Däm- Eigenschaften.

* Vergleiche Anmerkung S. 211. Es ist jedoch hervorzuheben, dass das Nitrogentrioxyd eine niedrigere Oxydationstufe ist als das Nitrogendioxyd; denn es enthält auf 1 Mgt. Nitrogen nur $1\frac{1}{2}$ Mgte. Oxygen und man könnte es daher auch Nitrogensesquioxyd nennen.

pfen in Nitrogendioxyd und Nitrogenmonoxyd zersetzt: N_2O_3 giebt NO_2 u. NO. — (Beide Gase vereinigen sich, wie wir weiter unten sehen werden, in der Kälte wieder zu Trioxyd).

Mit Wasser von 0° vereinigt sich das stark abgekühlte blaue Nitrogentrioxyd zu einer farblosen Flüssigkeit, welche als Hydriumnitrit betrachtet werden muss: H_2O u. N_2O_3 giebt $2\,HNO_2$.

Hydriumnitrit: HNO_2. Es ist im hohen Grad unbeständig und geht schon bei 0° unter Ausstossung von braunen Dämpfen in Hydriumnitrat über. Zunächst zerfällt das Hydriumnitrit in Hydriumnitrat und Nitrogenmonoxyd, aber dieses vereinigt sich, sowie es mit der Luft in Berührung tritt, mit Oxygen zu Nitrogendioxyd:

$$3\,HNO_2 \text{ geb. } H_2O \text{ u. } HNO_3 \text{ u. } 2\,NO$$
$$NO \text{ u. } O \text{ giebt } NO_2.$$

Den Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Nitrite bildet das Kalium- oder Silbernitrit (siehe dort.) Im Uebrigen entstehen sie auch, wenn man ein Gemenge von Nitrogendioxyd und -Monoxyd von den Lösungen des Kalium- oder -Natriumhydrats absorbiren lässt. Dass sie mit Nitraten gemengt durch Absorption des Nitrogendioxyds von Oxürlösungen entstehen, wurde oben schon bemerkt.

Nitrite. Die generelle Formel der Nitrite ist: $MeNO_2$, und wir verstehen daher unter den Nitriten Salze, welche auf 1 Mgt. Nitrogen 1 Mgt. Metall und 2 Mgte. Oxygen enthalten.

Sämmtliche Nitrite sind sehr leicht zersetzbar. Sie geben mit fast allen Hydriumsalzen Hydriumnitrat unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd, welches an der Luft braunrothe Dämpfe bildet. Hierdurch können die Nitrite leicht von den Nitraten unterschieden werden. — Gegen die Hitze und gegen oxydirbare Substanzen verhalten sie sich wie die Nitrate, mit Kohle oder Schwefel gemengt und erhitzt verpuffen sie. — Ihre Zusammensetzung wird auf ganz dieselbe Weise wie die der Nitrate dargethan.

Ganz besonders interessant ist die Zersetzung des Ammoniumnitrits: $(H_4N)NO_2$. Wird dieses Salz nämlich erwärmt, so zerfällt es gerade auf in Wasser und Nitrogengas: $(H_4N)NO_2$ giebt $2\,H_2O$ u. $2\,N$. — Es beruht, wie oben schon bemerkt, auf dieser Zersetzung die beste und einfachste Methode zur Darstellung von reinem Nitrogen. — Zu dem Ende wird das Ammoniumnitrit in wässriger concentrirter Lösung in einer Retorte mit Vorlage (Fig. 96) erwärmt. Das Wasser sammelt sich in der Vorlage an, und das sich entwickelnde Nitrogen kann über Wasser aufge-

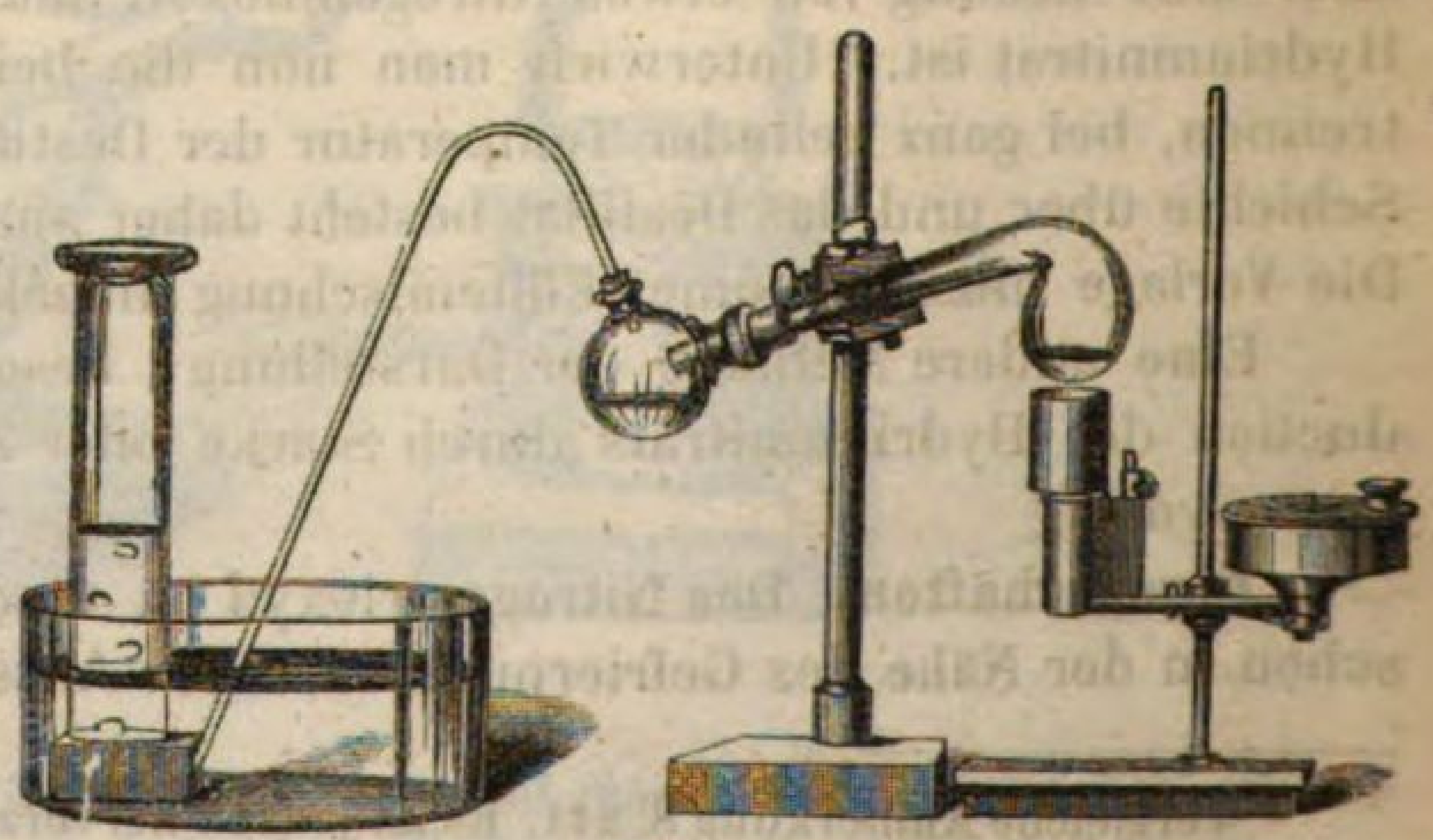


Fig. 96.

fangen werden. (Es ist zur Darstellung des Nitrogens durchaus nicht nothwendig, reines Ammoniumnitrit anzuwenden. Es genügt schon, ein Gemenge der concentrirten Lösungen von Kaliumnitrit und Ammoniumchlorür, da sich beim Vermengen derselben durch Umsetzung Ammoniumnitrit bildet).

Es wurde oben Seite 220 erwähnt, dass das Nitrogendioxyd in vielen Fällen die Function eines Elements, besonders des Chlors übernehmen könne, und es lassen sich in der That die Nitrite mit den Chlorüren, Bromüren etc. vergleichen, wenn man annimmt, dass in ihnen das Monod durch 1 Mgt. Nitrogendioxyd vertreten ist: K Cl entsprechend K (NO_2); und merkwürdiger Weise sind, wie unter den Chlorüren, Bromüren etc. besonders die Salze des Bleis und Silbers durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet sind, unter den Nitriten auch das Bleinitrit, $PbNO_2$, und Silbernitrit, $AgNO_2$, in Wasser am schwersten löslich.

Aus diesem Allen geht hervor, wie unpassend der Name Untersalpetersäure für die Verbindung, welche wir Nitrogendioxyd nennen, ist. Wir werden weiter unten bei der Zusammenstellung der Oxy-Nitrogenverbindungen hierauf zurückkommen.

Die generelle atomistische Formel der Nitrite ist: $[Me\ O,\ N\ O_3]$. Sie werden demnach salpetrigsaure Salze genannt, und man versteht darunter Salze, in welchen sich der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Base wie 3 : 1 verhält.

Nitrogenmonoxyd: N O; Stickstoffoxyd: $[N\ O_2]$.

Darstellung. Diese höchst interessante und wichtige Verbindung entsteht fast immer, wenn oxydirbare Stoffe, wie Schwefel, Phosphor, die meisten Metalle, organische Stoffe etc. mit Hydriumnitrat in Wechselwirkung treten. Die einfachste Darstellungsmethode ist folgende. Man übergiesst dünne Kupferblechstreifen oder Kupferdrehspäne, welche sich in einer Gasentwicklungsflasche (Figur 97) befinden, mit Wasser und fügt durch die Trichterröhre nach und nach das Hydriumnitrat zu. Das sich entwickelnde Monoxyd bildet anfangs mit der in der Flasche befindlichen Luft braune Dämpfe von Dioxyd.

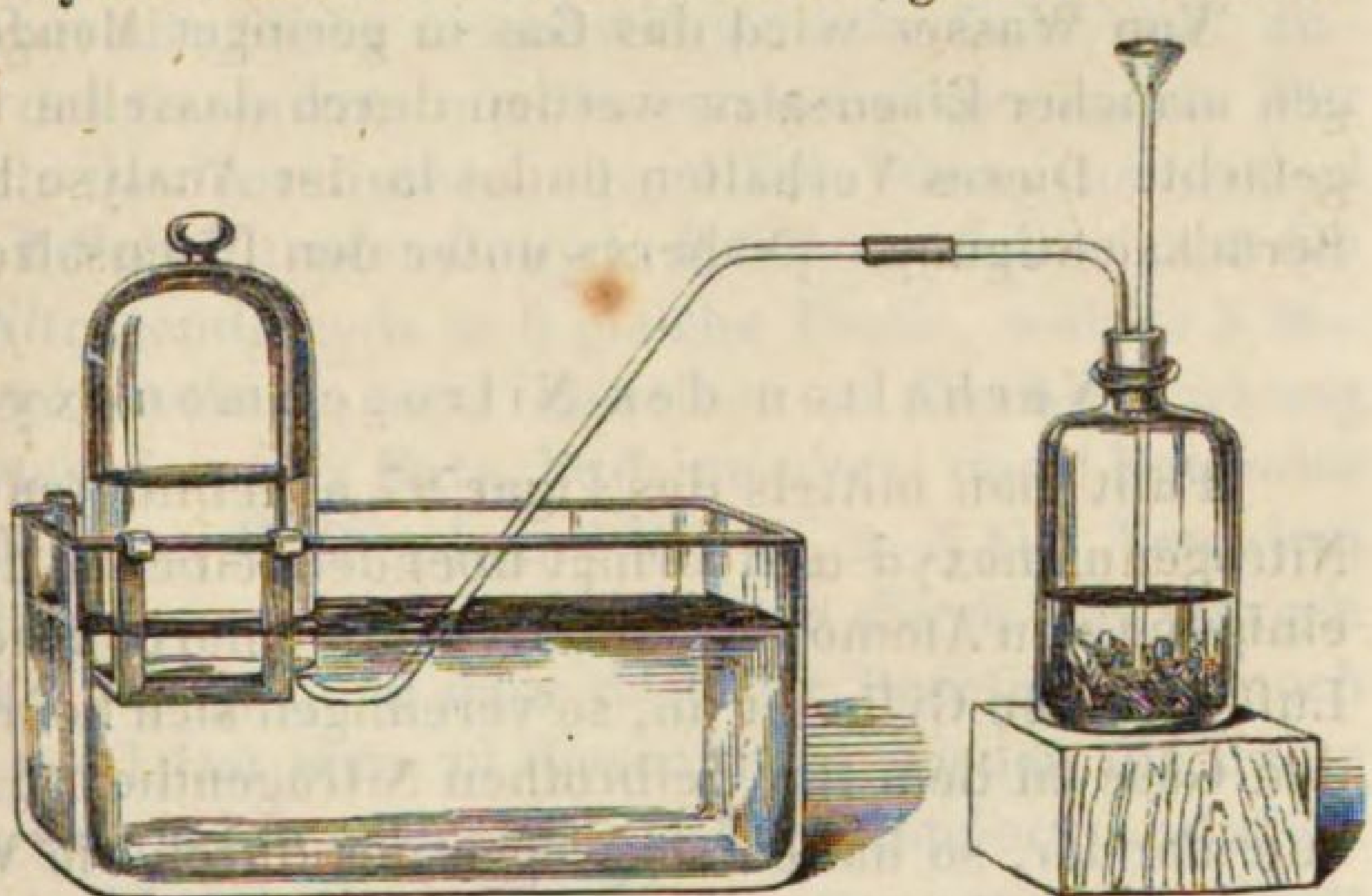


Fig. 97.

Sind diese aus der Flasche verdrängt, so fängt man das Nitrogenmonoxyd über Wasser auf. (Bei zu rascher Entwicklung ist das Nitrogenmonoxyd mit Nitrogen verunreinigt). Den chemischen Vorgang veranschaulicht folgendes Schema: 3 Cu u. 4 H N O_3 geben 3 Cu N O_3 u. 2 H_2O u. NO. (Vergleiche oben: Wechselwirkung der Metalle und Hydriumnitrat).

Physik. Eigenschaften. Das Nitrogenmonoxyd ist ein farbloses Gas, welches bis jetzt weder durch Druck noch durch Kälte condensirt werden konnte.— Physik. Eigenschaften.

Dichte: 15. Durch den directen Versuch wurde die Dichte des Gases als 15,03 (auf Luft = 1 bezogen als 1,038) gefunden. Die beiden Gase sind daher, wie es unser Gesetz verlangt, ohne Condensation mit einander vereinigt und es entspricht 1 Mischungsgewicht der Verbindung 2 Volumen des Gases.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Das Gas vereinigt sich mit dem Oxygen direct zu Nitrogendioxyd; es kann daher weder von seinem Geruch noch Geschmack die Rede sein, da es bei seiner Berührung mit der Luft sogleich in das Dioxyd übergeht. — Viele oxydirbare Körper entziehen in der Hitze dem Monoxyd das Oxygen. Brennender Phosphor, sowie starkglühende Kohle brennen in dem Gase mit verstärktem Glanze weiter.* Auch durch glühende Metalle, wie Eisen, Kupfer etc. wird das Nitrogenmonoxyd zersetzt. Auf diesem Verhalten beruht eine einfache Methode seiner Analyse. — Man fängt über Quecksilber in der gebogenen Röhre (Figur 98) etwas Nitrogenmonoxyd auf, bringt zu demselben eine kleine Natriumkugel und erhitzt dieselbe, wie diess die Figur zeigt. Das Natrium entzieht der Verbindung das Oxygen. Das freiwerdende Nitrogengas nimmt genau die Hälfte des zur Analyse angewandten Volum sein, woraus hervorgeht, dass im Nitrogenmonoxyd genau 1 Vol. Nitrogen mit 1 Vol. Oxygen und zwar ohne Condensation vereinigt ist.



Fig. 98.

Condensationsverhältniss.

Sehr interessant ist das Verhalten des Nitrogenmonoxyds zum Hydrium. Wird ein Gemenge der beiden Gase über erwärmten Platinschwamm geleitet, so bildet sich unter Erglühen desselben Hydriumoxür und Hydriumnitrür: N O u. 5 H geben H_2 O u. H_3 N.

Von Wasser wird das Gas in geringer Menge absorbirt. Wässrige Lösungen mancher Eisensalze werden durch dasselbe intensiv braun oder schwarz gefärbt. Dieses Verhalten findet in der Analyse bei dem Nachweis der Nitrate Berücksichtigung. (Näheres unter den Eisensalzen).

Verhalten des Nitrogenmonoxyds zum Oxygen.

Füllt man mittels des Figur 97 abgebildeten Apparats einen Cylinder mit Nitrogenmonoxyd und bringt über denselben in der Weise, wie es bei der Vereinigung von Ammoniak und Hydriumchlorür gezeigt (S. 200) wurde, einen mit Luft erfüllten Cylinder an, so vereinigen sich beim Entfernen der Platte die beiden Gase zu dem tief gelbrothen Nitrogendioxyd. — Passen die Cylinder gut aufeinander, so haften sie wegen des durch die Vereinigung der Gase hervorgerufenen luftverdünnten Raumes (2 Vol. Monoxyd und 1 Vol. Oxygen condensiren sich auf 2 Volume Dioxyd) fest zusammen.

Lässt man die rothen ganz trocknen Dämpfe, welche entstehen, wenn Nitrogenmonoxyd mit Oxygen in Berührung kommt, in eine stark erkältete Röhre eintreten, so condensiren sie sich zu flüssigem Nitrogendioxyd. Die Flüssigkeit ist jedoch nur dann gelbroth, wenn auf 1 Mgt. oder 2 Vol. des Dioxyds

* Man bewerkstelligt die Verbrennung des Phosphors ganz auf dieselbe Weise wie die des Schwefels im Oxygengas. Siehe oben Seite 144.

wenigstens 1 Vol. Oxygen vorhanden ist. Ist weniger Oxygen vorhanden, so ist dem Dioxyd noch Monoxyd beigemengt, wodurch zur Entstehung des blauen Nitrogentrioxyds Veranlassung gegeben ist, und man erhält demnach das grüne Gemenge dieser beiden Stoffe. — Mischt man mit 4 Vol. = 2 Mgtn. Nitrogenmonoxyd genau 1 Vol. Oxygen, so bildet sich durch Condensation geradeauf Nitrogentrioxyd: 2 N O u. O giebt $N_2 O_3$. — Leitet man ein Gemenge von Nitrogenmonoxyd und Chlor durch eine auf — 20° abgekühlte Röhre, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welcher die Formel: $N_2 O_2 (Cl_2)$ entspricht, und die daher als das Analogon des Nitrogentrioxyds zu betrachten ist, in welchem 1 Mgt. des diodigen Oxygens durch 2 Mgte. des monodigen Chlors vertreten ist.

Durch die Einwirkung des Hydriumnitrats auf manche organische Stoffe, wie Zucker oder Stärke, entwickeln sich braune Dämpfe, die man allgemein für salpetrige Säure (Nitrogentrioxyd) hält. Werden diese Dämpfe durch Chlorcalcium entwässert und dann durch eine abgekühlte Röhre geleitet, so condensiren sie sich zu einer grünblauen Flüssigkeit, einem Gemenge aus Nitrogendioxyd und Nitrogentrioxyd. Es ist daher im höchsten Grade wahrscheinlich, dass das durch Behandeln von Stärke oder Zucker mittels Hydriumnitrat sich entwickelnde Gas ein Gemenge ist von Nitrogendioxyd und Nitrogenmonoxyd, welches sich erst beim Abkühlen zu Nitrogentrioxyd condensirt.

Verhalten des Nitrogenmonoxyds zum Oxygen bei Gegenwart von Wasser.

Lässt man zu in einer Glocke über Wasser aufgefangenem Nitrogenmonoxyd die Hälfte seines Volums Oxygen treten, so entsteht auch hier zunächst gelbrothes Nitrogendioxyd, aber die Farbe verschwindet sehr bald, und zugleich zeigt sich das Volum des Gases um ein Bedeutendes verringert. Der Vorgang ist folgender. Durch das Vermischen von 2 Vol. Nitrogenmonoxyd mit 1 Vol. Oxygen entstehen 2 Vol. Nitrogendioxyd. Denken wir uns nun das Volum des so entstandenen Nitrogendioxyds in 6 gleiche Theile, welche 3 Mischungsgewichten entsprechen, getheilt, und dieselben in Wechselwirkung mit 1 Mgt. Wasser, so resultirten daraus 2 Mgte. Hydriumnitrat und 1 Mgt. oder 2 Vol. Nitrogenmonoxyd: 3 $N O_2$ u. $H_2 O$ geben 2 $H N O_3$ u. N O. Von dem ursprünglich vorhandenen Nitrogenmonoxyd sind demnach durch das Oxygen $\frac{2}{3}$ in Hydriumnitrat übergeführt worden, so dass nach der Reaction nur noch $\frac{1}{3}$ des Volums vorhanden ist. — Lässt man zu diesem Rest wieder die Hälfte seines Volums Oxygen treten, so wird er abermals um $\frac{2}{3}$ verkleinert, und diess wird sich so oft wiederholen, bis endlich alles Nitrogenmonoxyd in Nitrat übergeführt ist, und zwar wird sich zeigen, dass zum Verschwinden von 2 Vol. Nitrogenmonoxyd genau $1\frac{1}{2}$ Vol. Oxygen erforderlich ist; denn da, wie der erste Versuch zeigt, durch 1 Vol. Oxygen $\frac{4}{3}$ Vol. Nitrogenmonoxyd in Hydriumnitrat übergeführt werden, so sind zur Ueberführung von 2 Vol. des Monoxyds $1\frac{1}{2}$ Vol. Oxygen oder, um die Brüche zu vermeiden, zu 4 Vol. Nitrogenmonoxyd 3 Vol. Oxygen nothwendig: N O u. $1\frac{1}{2}$ O u. $\frac{1}{2}$ $H_2 O$ geben $H N O_3$ oder 2 N O u. 3 O u. $H_2 O$ geben 2 $H N O_3$. — Lässt man daher gleich anfangs die Gase in dem Verhältniss, dass auf 4 Vol. Nitrogenmonoxyd 3 Vol.

Oxygen kommen, zusammentreten, so verschwindet mit der Farbe auch jede Spur des Gasgemenges.

Verhalten des Nitrogenmonoxyds zum Nitrogendioxyd und Hydriumnitrat.

Leitet man zu erkältetem Nitrogendioxyd Nitrogenmonoxyd, so vereinigen sich beide Körper direct zu Nitrogentrioxyd: $N\,O$ u. $N\,O_2$ giebt $N_2\,O_3$.

Leitet man in Hydriumnitrat Nitrogenmonoxyd, so erhält man eine tief gelbrothe Flüssigkeit, indem durch Reduction des Nitrats Nitrogendioxyd entsteht: $N\,O$ u. $2\,H\,N\,O_3$ geben $H_2\,O$ u. $3\,N\,O_2$. — Lässt man zu dieser Flüssigkeit noch mehr Nitrogenmonoxyd treten, so färbt sie sich grün und blau, da nun Nitrogentrioxyd entsteht. — Ist das Hydriumnitrat verdünnt, so färbt es sich unter gewissen Umständen sogleich blau, weil unter diesen Verhältnissen kein Nitrogendioxyd auftreten kann, da sich dasselbe sogleich mit dem Wasser in Hydriumnitrat und Nitrogentrioxyd umsetzt. (Siehe oben S. 223). — Mit sehr viel Wasser verdünntes Hydriumnitrat wird durch Nitrogenmonoxyd gar nicht verändert.

Aus dem bisher Gesagten lassen sich nun sämmtliche Erscheinungen, welche beim Vermischen von Nitrogendioxyd oder rauchender Salpetersäure mit Wasser auftreten, leicht erklären. — Setzt man zu dem Nitrogendioxyd tropfenweise Wasser, so geht dieses zuerst nur theilweise in Hydriumnitrat und blaues Nitrogentrioxyd über, welches mit dem Gelb des noch vorhandenen Nitrogendioxyds die grüne Färbung bedingt. — In dem Maasse, in welchem die Bildung des Nitrogentrioxyds vorschreitet, und das Nitrogendioxyd abnimmt, wird die Flüssigkeit rein blau. — Wird nun noch mehr Wasser zugegeben, so beginnt die Zersetzung des Nitrogentrioxyds unter Auftreten von Nitrogenmonoxyd, welches in Berührung mit der Luft durch Aufnahme von Oxygen wieder in das gelbrothe Gas von Nitrogendioxyd übergeht, wodurch die Flüssigkeit farblos wird und nur noch Hydriumnitrat enthält:

1) $4\,N\,O_2$ u. $H_2\,O$ geben $2\,H\,N\,O_3$ u. $N_2\,O_3$
2) $3\,N_2\,O_3$ u. $H_2\,O$ geben $2\,H\,N\,O_3$ u. $4\,N\,O$
3) $N\,O$ u. O geben $N\,O_2$.

Elektrolyse des Hydriumnitrats.

Das Hydriumnitrat ist ein Elektrolyt. — Wird es der Elektrolyse unterworfen, so scheidet sich an der Kathode zunächst Hydrium ab, welches auf das übrige Nitrat seinerseits zersetzend wirkt. Im Anfange bildet sich Hydriumoxür und Nitrogendioxyd, nach und nach aber, wenn die Lösung um die Anode verdünnt wird, setzt sich das Nitrogendioxyd in Hydriumnitrat und Dinitrogentrioxyd, $N_2\,O_3$, um, wodurch die Lösung eine blaue Farbe annimmt. An der Anode dagegen tritt Oxygen und wahrscheinlich Nitrogenpentoxyd auf. Wir haben hier anzunehmen, dass das Hydriumnitrat zunächst in Hydrium und in das hypothetische Mononitrogentrioxyd, $N\,O_3$, zersetzt werde, welches letztere aber nicht in freiem Zustand (ähnlich wie das Schwefeltetroxyd) bestehen kann und sich daher unter Abgabe von $\frac{1}{2}$ Mgt. Oxygen in Oxygen und

Nitrogenpentoxyd spaltet: $2\,NO_3 - O = N_2O_5$; welches letztere mit 1 Mgt. Wasser wieder Hydriumnitrat liefert: N_2O_5 u. H_2O giebt $2\,HNO_3$.

Dieses hypothetische Nitrogentrioxyd (nicht zu verwechseln mit dem oben der Abkürzung wegen sogenannten Körper, dem eigentlichen Dinitrogentrioxyd) verhält sich zum Nitrogendioxyd wie das Schwefeltetroxyd zum Schwefeltrioxyd oder wie dieses zum Schwefeldioxyd.

Wie wir annehmen, dass dem Nitrogendioxyd in den Nitriten: $Me\,(NO_2)$, dem Schwefeltrioxyd in den Sulfiten: $Me_2\,(SO_3)$, die Function eines Element zukomme, so können wir auch das hypothetische Nitrogentrioxyd: NO_3 als ein Radical betrachten, welches in den Nitraten die Function des elektronegativen Theils hat: $Me\,(NO_3)$.

Das reine Hydriumnitrat scheint noch nicht der Elektrolyse unterworfen zu sein. Bei der Elektrolyse desselben müsste sich die Anode mit Nitrogenpentoxyd umgeben, da dasselbe kein Wasser vorfindet, um sich damit zu Hydriumnitrat zu vereinigen; oder es würde statt dessen, besonders wenn sich der Elektrolyt erwärmt, Nitrogendioxyd und Oxygen auftreten: HNO_3 gäbe demnach H u. NO_2 u. O. — Wird eine erwärmte concentrirte Lösung des Hydriumnitrats der Elektrolyse unterworfen, so entweicht an der Anode in der That Nitrogendioxyd.

Aus Obigem erklären sich zugleich sämmtliche Erscheinungen, welche bei der Grove'schen und Bunsen'schen Batterie eintreten.

Verhalten des Nitrogenmonoxyds gegen Schwefeldioxyd.

Nitrogenmonoxyd und Schwefeldioxyd wirken als Gase nicht aufeinander ein. Bringt man aber zu einem Gemenge der beiden Gase Wasser, so bildet sich nach und nach Hydriumsulfat und Nitrogenoxür, von welchem weiter unten die Rede sein wird: $2\,NO$ u. SO_2 u. H_2O giebt H_2SO_4 und N_2O.

Verhalten des Nitrogenmonoxyd gegen Schwefeltrioxyd.

Lässt man auf Schwefeltrioxyd Nitrogendioxyd einwirken, so bildet sich eine krystallinische Verbindung, deren Zusammensetzung die empirische Formel: NO, SO_3 entspricht.

Verhalten des Nitrogendioxyds gegen Schwefeldioxyd.

Vermischt man flüssiges Schwefeldioxyd mit Nitrogendioxyd in einer W förmigen zugeschmolzenen Glasröhre, so bildet sich eine krystallinische Masse und eine hellblaue Flüssigkeit, welche beim Oeffnen der Röhre explosionsartig verdampft. Die Flüssigkeit ist noch nicht näher untersucht; die krystallinische Masse aber enthält zufolge der Analyse die Bestandtheile von 1 Mgt. Nitrogentrioxyd und 2 Mgtn. Schwefeltrioxyd; wir bezeichnen sie daher durch die empirische Formel: $N_2O_3, 2\,SO_3$.

Verhalten des Nitrogendioxyds zum Hydriumsulfat.

Leitet man durch Hydriumsulfat Nitrogendioxyd, so wird dasselbe unter Bildung einer krystallinischen Verbindung begierig aufgenommen. Ihre Zu-

sammensetzung ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt, doch verhält sie sich im Allgemeinen wie eine Verbindung, in welcher die Bestandtheile von 2 Mgtn. Nitrogendioxyd und 1 Mgt. Schwefeltrioxyd enthalten sind, weshalb wir sie durch die empirische Formel: $(N O_2)_2 S O_3$ bezeichnen. Durch Berührung mit Wasser zerfällt diese Verbindung zunächst wieder in Hydriumsulfat und Nitrogendioxyd, welches seinerseits sich mit dem vorhandenen Wasser in Hydriumnitrat und Nitrogenmonoxyd umsetzt, welches, indem es an die Luft tritt, wie bekannt, wieder in Nitrogendioxyd übergeht.

Die Krystalle können sich also in allen den Fällen bilden, wo Nitrogendioxyd unter günstigen Umständen mit Hydriumsulfat zusammenkommt, also auch bei der Einwirkung von Nitrogenmonoxyd auf Hydriumsulfat bei Gegenwart von Oxygen.

Verhalten des Nitrogendioxyds gegen Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser.

Als trockne Gase wirken Nitrogendioxyd und Schwefeldioxyd nicht aufeinander ein. Fügt man aber zu dem Gemenge der Gase Wasser, so findet lebhafte Reaction statt. Es bildet sich Hydriumsulfat und Nitrogenmonoxyd entweicht: $N O_2$ u. $S O_2$ u. $H_2 O$ giebt $H_2 S O_4$ u. $N O$. — Diess ist der wichtige Process, auf welchem die Darstellung des Hydriumsulfats beruht.

Verhalten des Schwefeldioxyds gegen Nitrogenmonoxyd bei Gegenwart von Oxygen und Wasser. — Process in der Schwefelsäurekammer.

Der Apparat, Figur 99, ist so eingerichtet, dass man in den grossen Kolben nach Belieben Schwefeldioxyd, Nitrogenmonoxyd, Oxygen und Wassergas einleiten kann. Die Röhre in der Mitte des vierfach durchbohrten Korkes dient zur Abführung der überschüssigen Gase.

Man füllt zuerst dadurch, dass man das Kölbchen, welches mit dünnen Kupferblechstreifen und Schwefelsäure beschickt ist, erhitzt, den Kolben vollständig mit Schwefeldioxydgas an. — In dem kleinen Fläschchen mit doppelt durchbohrtem Kork befinden sich ebenfalls Kupferblechstreifen. Zu diesen fügt man soviel Wasser, dass die Trichterröhre, welche fast bis auf den Boden des Fläschchens reicht, dadurch verschlossen wird. Kann man annehmen, dass der Kolben mit Schwefeldioxyd gefüllt ist, so giesst man in das Fläschchen mit dem Kupfer etwas Hydriumnitrat. Es beginnt sogleich die Entwicklung des Nitrogenmonoxyds, aber dasselbe geht durch die im Fläschchen enthaltene Luft sogleich in Dioxyd über. Erst wenn das Fläschchen mit farblosem Nitrogenmonoxyd gefüllt ist, verbindet man dasselbe mittels Kautschuck mit dem Kolben, und unterhält die Entwicklung nun noch einige Zeit lang, so dass man in dem Kolben ein Gemenge von Nitrogenmonoxyd und Schwefeldioxyd erhält. — Beide Gase wirken nicht aufeinander ein. — Lässt man nun aus einem Gasometer durch die Kautschuckröhre Oxygengas in den Kolben einströmen, so vereinigt sich dieses mit dem Nitrogenmonoxyd zu tiefgelbrothem Nitrogendioxyd, und man hat also jetzt im Kolben ein Gemenge von Nitrogendioxyd

und Schwefeldioxyd. — Auch diese Gase reagiren nicht aufeinander. — Bringt man nun zu diesem Gemenge durch Erhitzen der kleinen mit Wasser beschickten Retorte* Wassergas, so überzieht sich die Wandung des Kolbens sehr bald mit einer nadelförmigen oder federförmigen Krystallisation, ähnlich der Eisbildung an Fensterscheiben, und der Inhalt des Kolbens wird nach und nach

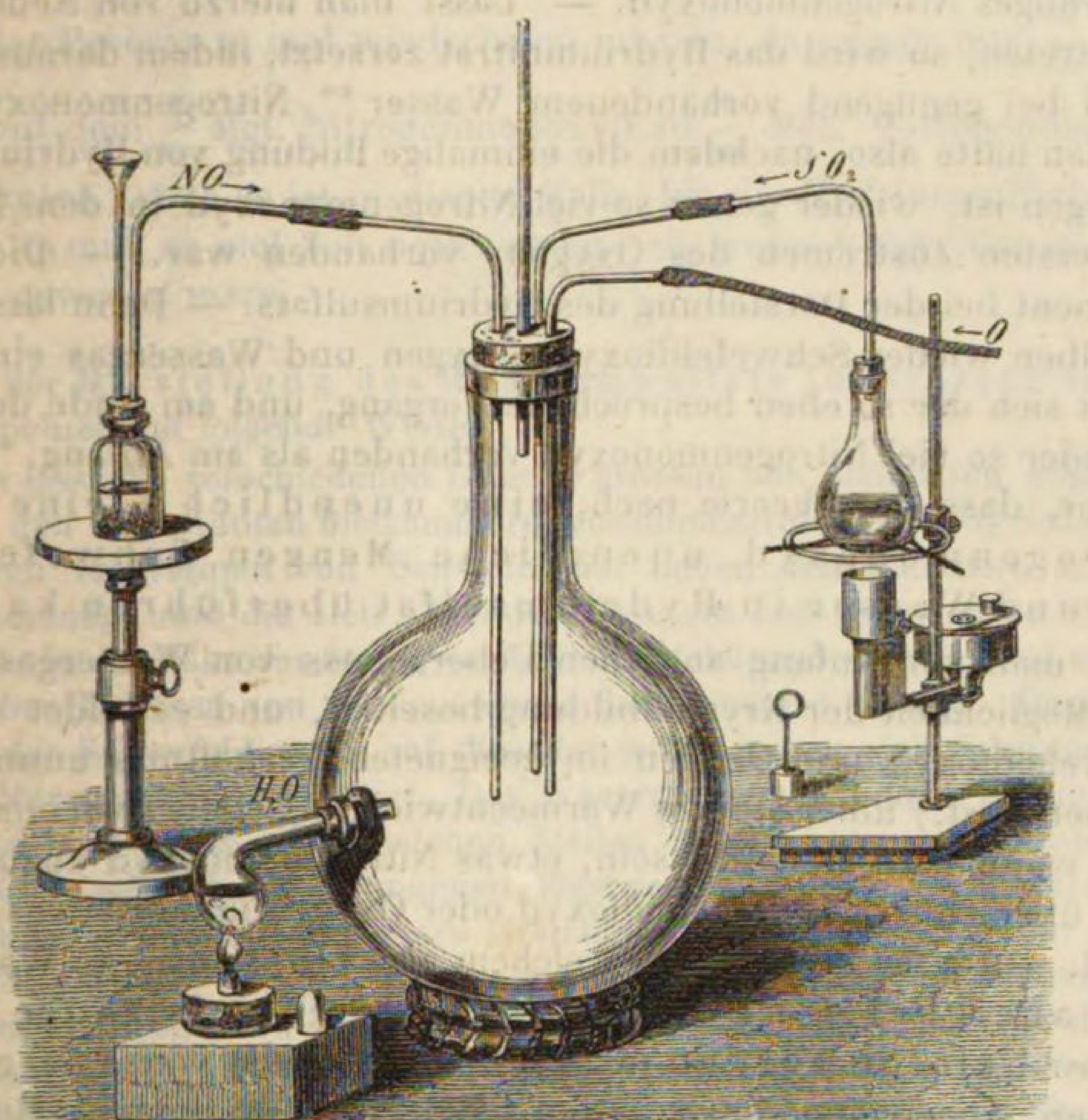


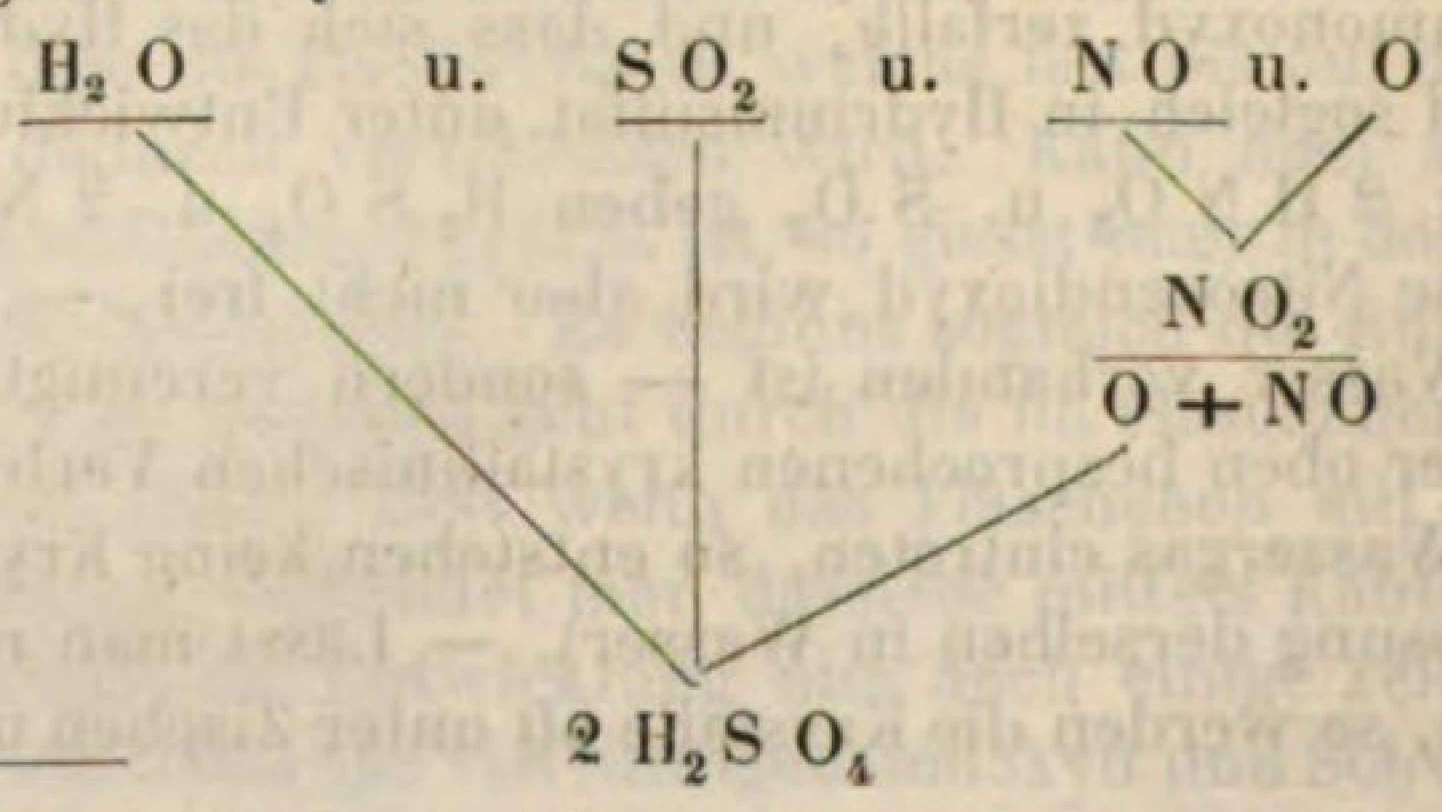
Fig. 99.

wieder ganz farblos.— Die Krystallisation besteht aus der oben als: $(NO_2)_2SO_3$ betrachteten Verbindung. — Wir müssen annehmen, dass durch die Einwirkung des Wassers das Nitrogendioxyd, wie wir oben angegeben, in Hydriumnitrat und Nitrogenmonoxyd zerfalle, und dass sich das Hydriumnitrat mit dem Schwefeldioxyd sogleich in Hydriumsulfat unter Entwicklung von Nitrogendioxyd umsetze: $2\,HNO_3$ u. SO_2 geben H_2SO_4 u. $2\,NO_2$. — Das so gleichsam regenerirte Nitrogendioxyd wird aber nicht frei, — vorausgesetzt, dass nicht zu viel Wasser vorhanden ist — sondern vereinigt sich mit dem Hydriumsulfat zu der oben besprochenen krystallinischen Verbindung. (Lässt man etwas zu viel Wassergas eintreten, so entstehen keine Krystalle, sondern eine concentrirte Lösung derselben in Wasser). — Lässt man nun von Neuem Wassergas eintreten, so werden die Krystalle oft unter Zischen und Aufbrausen

* Der Hals des Retortchens habe eine etwas aufsteigende Richtung, damit nur Wassergas in das Innere gelange. Das Wasser wird schon vor der Entwicklung des Wassergases bis nahe zum Kochen erhitzt. Giebt man auf den Boden des Retortchens etwas Quecksilber, so wird dadurch die Gasbildung erleichtert und sehr gleichförmig.

zersetzt, indem sie in Hydriumsulfat und Nitrogendioxyd zerfallen; aber letzteres setzt sich mit einem andern Theil des Wassers und Schwefeldioxyds in Hydriumsulfat und Nitrogenmonoxyd um.* Man hätte also nach dieser Reaction (vorausgesetzt, dass alle Gase genau nach Aequivalenten auf einander einwirkten) in dem Kolben ein flüssiges Gemenge von Hydriumsulfat, Hydriumnitrat und gasförmiges Nitrogenmonoxyd. — Lässt man hierzu von Neuem Schwefeldioxyd treten, so wird das Hydriumnitrat zersetzt, indem daraus Hydriumsulfat und bei genügend vorhandenem Wasser** Nitrogenmonoxyd hervorgeht. — Man hätte also, nachdem die einmalige Bildung von Hydriumsulfat vor sich gegangen ist, wieder genau so viel Nitrogenmonoxyd in dem Kolben, als vor dem ersten Zuströmen des Oxygens vorhanden war. — Diess ist der Hauptmoment bei der Darstellung des Hydriumsulfats. — Denn lässt man nun in den Kolben wieder Schwefeldioxyd, Oxygen und Wassergas eintreten, so wiederholt sich der so eben besprochene Vorgang, und am Ende desselben ist genau wieder so viel Nitrogenmonoxyd vorhanden als am Anfang.*** Hieraus geht hervor, dass der Theorie nach, *eine unendlich kleine Quantität Nitrogenmonoxyd unendliche Mengen Schwefeldioxyd, Oxygen und Wasser in Hydriumsulfat überführen kann.*

Lässt man von Anfang an einen Ueberschuss von Wassergas eintreten, so ist die Möglichkeit der Krystallbildung beseitigt, und es bildet sich, wenn man Schwefeldioxyd und Oxygen im geeigneten Verhältniss ununterbrochen nachströmen lässt,† unter starker Wärmeentwicklung stetig Hydriumsulfat; nur dann und wann wird es nöthig sein, etwas Nitrogenmonoxyd zuzuführen, da durch das überschüssige Schwefeldioxyd oder Oxygen immer etwas mit weggeführt wird. — Dieser Process, bei welchem also kein Mangel an Wassergas ist, *und der auch bei der Darstellung der Schwefelsäure im Grossen immer befolgt werden muss*, ist in folgender Weise viel einfacher zu überschauen. Angenommen, wir hätten 1 Mgt. Schwefeldioxyd, 1 Mgt. Nitrogenmonoxyd und 1 Mgt. Wasser, alle drei Körper in Gasform gemengt und liessen dazu 1 Mgt. Oxygen treten, so würde dadurch dasselbe erreicht, als ob wir mit 1 Mgt. Schwefeldioxyd und 1 Mgt. Wasser, 1 Mgt. Nitrogendioxyd mengten, d. h. es wird fast momentane Bildung von Hydriumsulfat eintreten, und das Mgt. Nitrogenmonoxyd würde wieder als solches vorhanden sein.



* Sehr häufig bemerkt man, während sich die Krystalle zersetzen, vorübergehend eine blaue Färbung, die ohne Zweifel von enstandenem Nitrogentrioxyd, N_2O_3, herrührt.

** Wäre nicht hinreichend Wasser vorhanden, so würde Nitrogendioxyd auftreten.

*** Die Krystallbildung lässt sich beliebig oft wiederholen.

† Auf zwei Vol. Schwefeldioxyd 1 Vol. Oxygen.

Denken wir uns nun, dass zu einem Gemenge von 1 Mgt. Wassergas, 1 Mgt. Schwefeldioxyd und 1 Mgt. Oxygen nur $\frac{1}{m}$ Mgt. Nitrogenmonoxyd tritt, so bildet sich wieder 1 Mgt. Hydriumsulfat, und zurück bleibt $\frac{1}{m}$ Mgt. Nitrogenmonoxyd. Das Resultat ist hier also genau dasselbe, wie im vorigen Fall, nur dass sich der Process m mal wiederholen musste, da immer nur $\frac{1}{m}$ Mgt. Oxygens sich mit dem $\frac{1}{m}$ Mgt. Nitrogenmonoxyd zu $\frac{1}{m}$ Mgt. Nitrogendioxyd vereinigen konnten; aber es ist in diesem Falle, bis die Hydriumsulfatbildung beendigt ist, m mal so viel Zeit nothwendig, als wenn 1 Mgt. Nitrogenmonoxyd vorhanden gewesen wäre.

Bei der Darstellung des Hydriumsulfats im Grossen verfährt man im Allgemeinen auf folgende Weise.

Man lässt die verschiedenen Gase in grossen von Bleiplatten umschlossenen Räumen, den sogenannten Bleikammern, zusammentreten. — Das Schwefeldioxyd wird durch Verbrennen von Schwefel auf neben den Kammern angebrachten Heerden erzeugt, und die sich bildenden Gase mit Luft gemengt in die Kammer geleitet. — In der Nähe der Stelle, wo das Schwefeldioxyd eintritt, lässt man von Zeit zu Zeit über Terassen von Steingut etwas Salpetersäure fliessen. Durch die Einwirkung des Schwefeldioxyds auf dieselbe wird, indem sich Schwefelsäure bildet, das Nitrogendioxyd geliefert. Das Wassergas erzeugt man in einem Dampfkessel und lässt es an verschiedenen Stellen in die Kammer eintreten. Damit sich die Gase möglichst innig mengen, lässt man sie in der Regel durch mehrere mit einander verbundene Kammern streichen, aber nur in der ersten wird Nitrogendioxyd erzeugt. — Nach der Theorie wäre, wie wir oben zeigten, eine einmalige Entwicklung von Nitrogendioxyd hinreichend, allein da bei dem Process im Grossen das Oxygen durch atmosphärische Luft geliefert wird, wird durch das aus der Kammer entweichende Nitrogen unvermeidlich stets etwas Nitrogendioxyd mit weggeführt, und eben diess ist der Grund, weshalb man von Zeit zu Zeit von Neuem Salpetersäure in die Kammer einfliessen lassen muss. — Man wählt zu den Kammern Blei, weil diess von den billigern Metallen das einzige ist, welches von Schwefelsäure nicht angegriffen wird.

Die so erhaltene verdünnte Schwefelsäure wird zunächst in flachen Bleipfannen eingedampft, bis sie eine gewisse Concentration erreicht hat. Die weitere Concentration bewerkstelligt man in Platin- oder Glasgefässen, da die Bleipfannen nicht die nöthige Hitze aushalten.

Nitrogenoxür: N_2O; Stickstoffoxydul: [*NO*]. — Lässt man mit feuchter Zink- oder Eisenfeile, mit Hydriumsulfür oder mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser Nitrogenmonoxyd in Berührung treten, so wird letzterem die Hälfte des Oxygens entzogen, indem ein neues Gas, welches auf 2 Vol. Nitrogen nur 1 Vol. Oxygen enthält, entsteht: $2\,NO - O$ giebt N_2O. — Auch bei der Einwirkung von Hydriumnitrat auf Zink bei einer gewissen Concentration tritt dieser Körper auf. Am einfachsten erhält man ihn aber durch die schon Seite 218 erwähnte Zersetzung des Ammoniumnitrats, welches beim Erwärmen gerade auf in Wasser und Nitrogenoxür zerfällt: $(H_4N)NO_3$ giebt $2\,H_2O$ u. N_2O.

Darstellung. Man bringt in eine Retorte Figur 100 das Ammoniumnitrat in Krystallform. Das Salz schmilzt schon bei ganz gelindem Erwärmen und beginnt sich bei 170° zu zersetzen. (Man darf nicht zu rasch erhitzen, weil sonst die Gasentwicklung zu stürmisch wird und einen explosionsartigen Verlauf annimmt). — Das bei der Zersetzung auftretende Wasser sammelt sich grossentheils in der Vorlage. Das Gas muss über warmem Wasser aufgefangen werden, da es von kaltem in nicht unbedeutender Menge absorbirt wird.

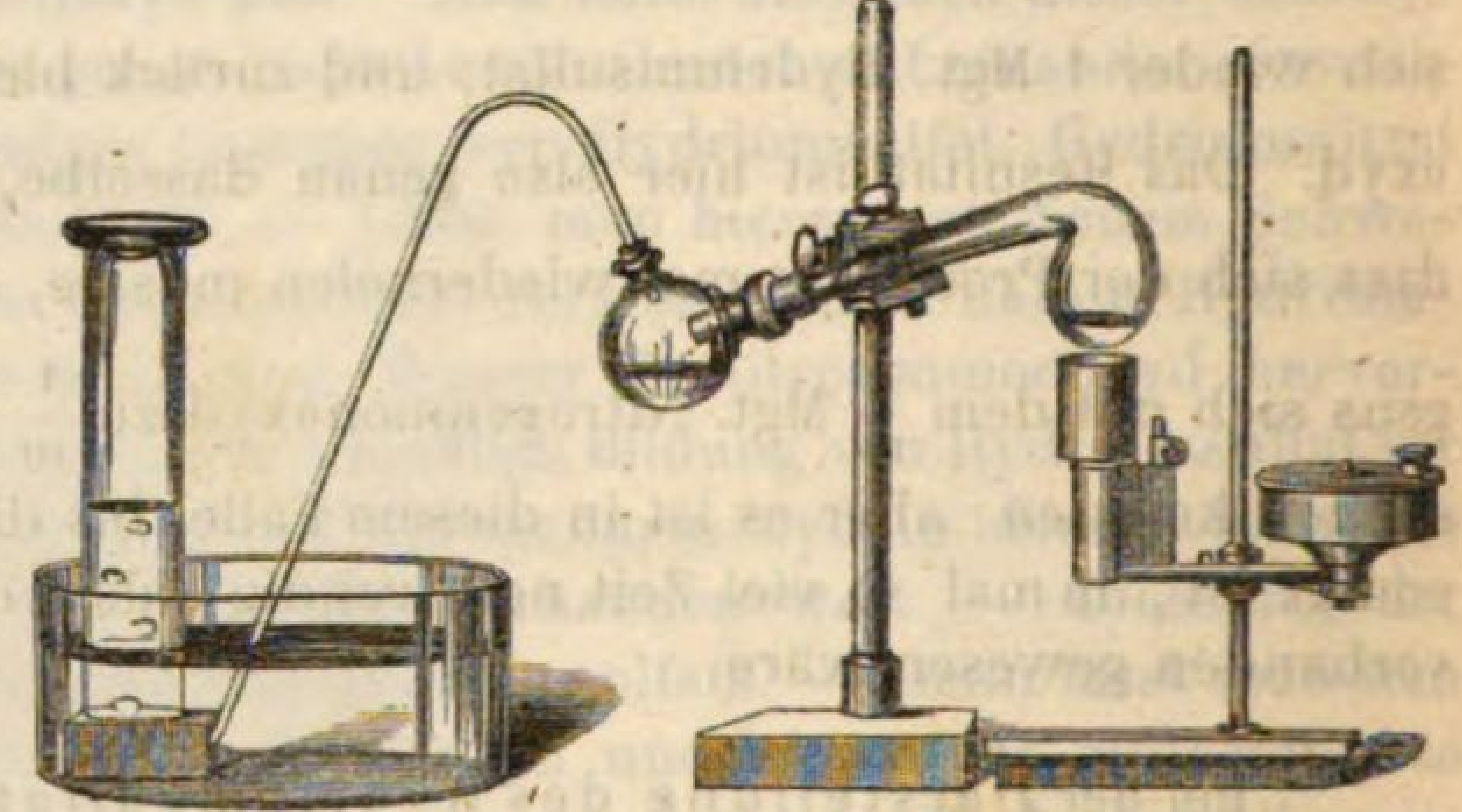


Fig. 100.

Physik. Eigenschaften.

Physik. Eigenschaften. Das Nitrogenoxür ist ein farbloses, coërcibles Gas. Bei 0° wird es durch einen Druck von 30 Atmosphären flüssig. (Man bewerkstelligt die Condensation nach der weiter unten bei der Kohlensäure zu besprechenden Methode). Das flüssige Nitrogenoxür beginnt schon bei — 87° zu sieden, dabei sinkt die Temperatur desselben auf — 115°, wo dann das Nitrogenoxür in den starren Zustand übergeht und eine schneeartige Masse bildet. Das flüssige und starre Nitrogenoxür benutzt man, um die tiefsten Kältegrade hervorzubringen. Wird das starre Nitrogenoxür mit Schwefelkohlenstoff benetzt, so sinkt die Temperatur bis auf — 140°. — Die Dichte des Gases ist 22. Durch den directen Versuch wurde sie als 22,09 (auf Luft = 1 bezogen als 1,526) gefunden.

Die Analyse des Gases lässt sich wie die des Nitrogenmonoxyds bewerkstelligen. Man fängt über Quecksilber in einer gebogenen Röhre (siehe Fig. 98 Seite 226) getrocknetes Nitrogenoxürgas auf und bringt dazu ein Stückchen Natrium. Beim Erhitzen entzieht diess dem Oxür das Oxygen und hinterlässt reines Nitrogengas. Dabei zeigt sich, dass durch die Oxygenentziehung sich das Volum des Gases nicht ändert, dass also in 1 Volum Nitrogenoxür 1 Volum Nitrogen enthalten ist. Ziehen wir nun von dem Gewichte e i n e s Volums Nitrogenoxür, welches zu 22,09 gefunden wurde, das Gewicht e i n e s Volums Nitrogen = 14 ab, so ergiebt sich, dass in 1 Vol. Nitrogengas 8 Gwthe. oder $\frac{1}{2}$ Vol. Oxygen enthalten ist. Das Nitrogenoxür besteht daher aus 2 Vol. Nitrogen und 1 Vol. Oxygen, welche auf 2 Vol. condensirt sind: $\frac{28+16}{2} = 22$. Aus diesem Grunde geben wir ihm die Formel: $N_2O = 44$, welche, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases entspricht. — Die atomistische Formel der Verbindung ist: $[NO]$. Man hat den Körper darnach Stickstoffoxydul* genannt.

* Wenn von einem Element verschiedene Oxyde bekannt sind, die man nicht als S ä u r e-anhydride betrachten kann, so giebt man irgend einem derselben den Namen O x y d im engern Sinne und nennt dann diejenigen Oxyde desselben Elements, welche mehr Oxygen enthalten, S u p e r- oder H y p e r o x y d e, diejenigen dagegen, welche weniger enthalten, in

Chem. Eigenschaften. Das Nitrogenoxür hat einen schwachen etwas süsslichen Geruch, und kann einige Zeit lang ohne Nachtheil eingeathmet werden, wobei es berauschende Wirkung äussert und da dieselbe von ganz besonderer Fröhlichkeit begleitet ist, wurde das Gas früher häufig auch Lustgas genannt. Thiere, welche längere Zeit in diesem Gase athmeten, verfielen in Rastlosigkeit und starben nach längerm Verweilen in demselben. — Gegen oxydirbare Körper verhält sich das Nitrogenoxür fast wie reines Oxygengas. — Ein glimmender Span entflammt sich in ihm, Kohle, ein Licht etc. brennen mit verstärkter Lebhaftigkeit. Glühende Metalle oxydiren sich in dem Gas unter Abscheidung eines gleichen Volums Nitrogen. Chem. Eigenschaften.

Ein Gemenge von Hydriumgas und Nitrogenoxür verpufft durch den elektrischen Funken wie Knallgas. Auf diesem Verhalten beruht eine Methode zur Analyse des Gases mittels des Eudiometers.

Angenommen, man hätte in der Eudiometerröhre 4 C. C. Nitrogenoxür und 6 C. C. Hydriumgas gemengt, also im Ganzen 10 C. C., so sind nach dem Durchschlagen des Funkens noch 6 C.C. Gas in der Röhre. Da man stets einen Ueberschuss von Hydriumgas anzuwenden hat, so muss dieser Rest ein Gemenge von Nitrogen und Hydriumgas sein. Um die Menge des Hydriumgases zu finden, lässt man nun eine bestimmte Menge z. B. 3 C. C. Oxygen zutreten, wodurch man also im Ganzen 9 C. C. Gas in der Röhre hat verpufft zum zweiten Male. Es wird sich nun zeigen, dass das rückständige Gas 6 C. C. beträgt, dass also 3 C. C. verschwanden, von welchen 2 C. C. Hydriumgas gewesen sein müssen; dem rückständigen Gase waren also nach dem ersten Verpuffen 2 C.C. Hydriumgas beigemengt, es bleiben daher für das Nitrogen 4 C.C. und hiermit ist dargethan, dass in den 4 C. C. Nitrogenoxür 4 C. C. Nitrogen und 2 C.C. Oxygen enthalten sind, welche letztere bei der ersten Verpuffung eben die 4 C. C. Hydriumgas wegnahmen.

Wasser absorbirt von dem Gase bei gewöhnlicher Temperatur nahezu ein gleiches Volum und nimmt dadurch seinen Geruch und süsslichen Geschmack an.

Das Nitrogenoxür verhält sich gegen alle übrigen Stoffe in hohem Grade indifferent. Es ist nach seinen Eigenschaften sehr leicht mit dem Oxygen zu verwechseln, unterscheidet sich aber dadurch von dem letztern, dass es mit Nitrogenmonoxyd gemengt nicht die braunrothen Dämpfe von Nitrogendioxyd liefert.

der Regel Oxydule. Da man diejenige Verbindung des Nitrogens mit Oxygen, welche wir Nitrogenmonoxyd nennen und durch: NO bezeichnen, und deren atomistische Formel: [NO_2] ist, ganz willkürlich Stickstoffoxyd nannte, so wird unser Nitrogenoxür: N_2O, welches die atomistische Formel: [NO] erhält, also weniger Atome Sauerstoff als das Stickstoffoxyd erhält, Stickstoffoxydul genannt. — Wir haben hierin ein deutliches Beispiel der vielen Inconsequenzen, welche in der atomistischen Nomenclatur vorkommen. Man betrachtet Wasser als bestehend aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff und nennt es Wasserstoffoxyd: [HO]. Man betrachtet unser Hydriummonoxyd: HO, als bestehend aus 1 Atom Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff und nennt es Wasserstoffsuperoxyd: [HO_2], während man das Atom: [NO_2] einfach Stickstoffoxyd, das Atom: [NO] dagegen Stickstoffoxydul nennt.

Zusammenstellung der Nitro-Oxygenverbindungen.

1. Nitrogenoxür: N_2O. Die 3 Volume sind auf 2 Volume condensirt; wird gewöhnlich Stickstoffoxydul genannt und hat als atomistische Formel: [NO]. (Diese Formel lässt das Volumverhältniss der Bestandtheile nicht erkennen und ist daher zu verwerfen).
2. Dinitrogentrioxyd: N_2O_3. Der Kürze wegen nannten wir diese Verbindung Nitrogentrioxyd. (Vergleiche Seite 211 Anmerkung). — Die Verbindung ist in Gasform nicht bekannt, da sie sich schon vor ihrem Siedepunkt zersetzt. Sie führt gewöhnlich den Namen Salpetrigsäureanhydrid oder auch wasserfreie salpetrige Säure; ihre atomistische Formel ist: [NO_3]. — (Diese Formel lässt das Volumverhältniss der Bestandtheile nicht erkennen und ist daher zu verwerfen).
3. Dinitrogenpentoxyd: N_2O_5. Die Verbindung ist nicht in Gasform untersucht, aber jedenfalls sind in ihrem Gase die 7 Vol. der Bestandtheile auf 2 Volume condensirt. Wir nennen die Verbindung der Kürze wegen Nitrogenpentoxyd. Ihr gewöhnlicher Name ist Salpetersäureanhydrid oder wasserfreie Salpetersäure und ihre atomistische Formel: [NO_5]. (Diese Formel lässt das Volumverhältniss der Bestandtheile nicht erkennen und ist daher zu verwerfen).
4. Nitrogenmonoxyd: NO. Die beiden Volume sind ohne Condensation verbunden. Sein gewöhnlicher Name ist Stickstoffoxyd und die atomistische Formel: [NO_2]. (Diese Formel lässt das einfache Verhältniss der Volume durchaus nicht erkennen und ist daher zu verwerfen).
5. Nitrogendioxyd: NO_2. Die 3 Volume der Bestandtheile sind auf 2 Vol. condensirt. Der gewöhnliche Name der Verbindung ist Untersalpetersäureanhydrid oder Salpetersäure. Beide Namen sind ganz unpassend, da diese Verbindung durchaus nichts mit den sogenannten Anhydriden und noch weniger mit den Säuren gemein hat. Als atomistische Formel wurde in Folge atomistischer Speculationen: [NO_4] angenommen. (Diese erschwert geradezu die Einsicht in das einfache Verhältniss der Volume und ist daher zu verwerfen. Vergleiche das über die atomistische Formel der Unterchlorsäure, unser Chlordioxyd, Seite 125 Gesagte).

Das Nitrogentrioxyd giebt mit den Oxüren die Nitrite und in diesen nehmen wir als elektronegativen Bestandtheil das Radical Nitrogendioxyd: NO_2 an:

$$N_2O_3 \text{ u. } Me_2O \text{ giebt } 2\,Me\,(NO_2).$$

Das Nitrogenpentoxyd giebt mit den Oxüren die Nitrate und in diesen nehmen wir als elektronegativen Bestandtheil das hypothetische Radical Nitrogentrioxyd: (NO_3) an:

$$N_2O_5 \text{ u. } Me_2O \text{ giebt } 2\,Me\,(NO_3).$$

b. Nitrogen und Schwefel.

Das Verhalten des Nitrogens zum Schwefel ist nur sehr unvollständig erforscht.

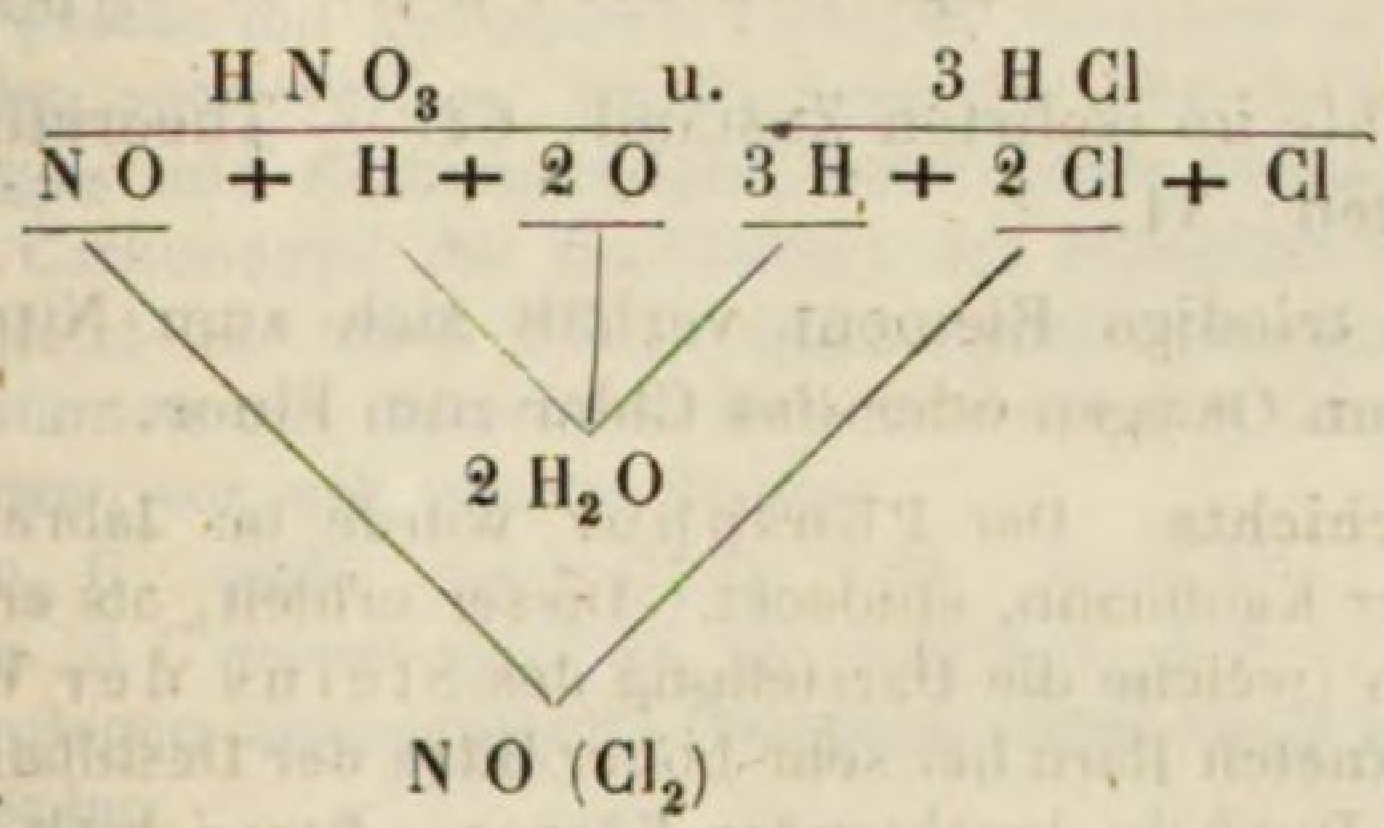
Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Ammoniak erhält man einen

gelben krystallinischen Körper, der auf 1 Mgt. Schwefel 1 Mgt. Nitrogen enthält. — Beim Reiben und Erhitzen zersetzt er sich mit starker Explosion.

Königswasser, Salpetersalzsäure, Aqua regia.

So nennt man ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure, welches die Eigenschaft hat, Gold, den König der Metalle, aufzulösen.

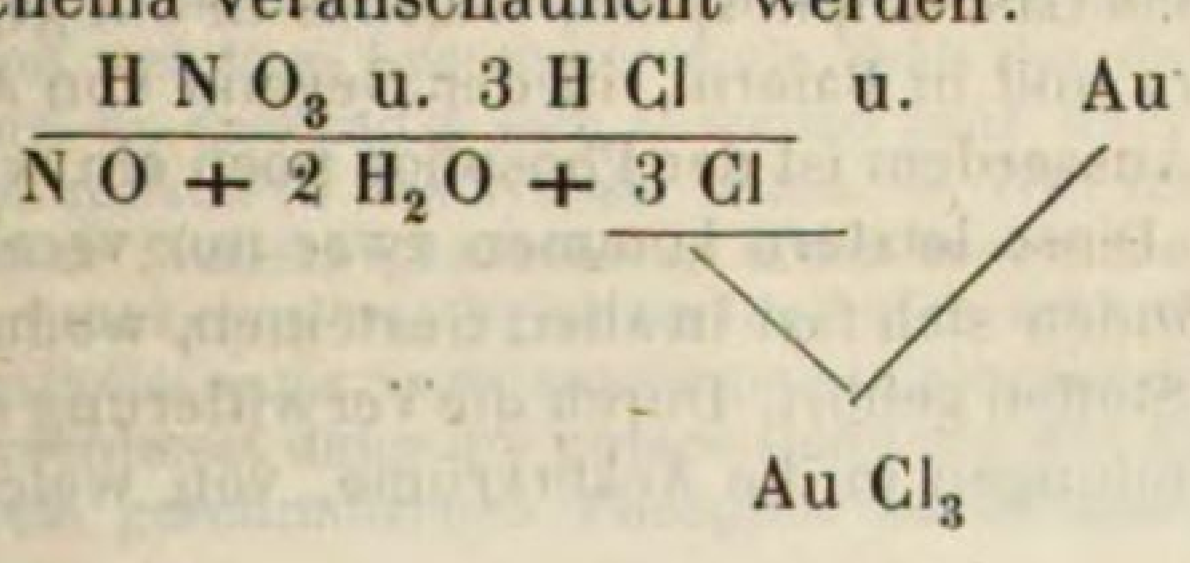
Wird Hydriumnitrat und Hydriumchlorür gemengt, so färbt sich das Gemenge gelb und riecht nach Chlor und Nitrogendioxyd. Wird das Gemenge bei gelinder Wärme der Destillation unterworfen, so geht unter Entwicklung von Chlor in die stark abgekühlte Vorlage eine gelbe Flüssigkeit über, welcher die Formel: $NO(Cl_2)$ zu entsprechen scheint, und welche demnach als das Analogon des Nitrogendioxyds betrachtet werden könnte, in welchem das eine Mgt. des diodigen Oxygens durch 2 Mgte. des monodigen Chlors vertreten wäre. — Nimmt man an, dass bei dem Entstehen dieser Verbindung 1 Mgt. Hydriumnitrat mit 3 Mgtn. Hydriumchlorür in Wechselwirkung tritt, so erklärt sich ihre Entstehung, da nebenbei auch Chlor frei wird, nach folgendem Schema:



Das Nitrogenchloroxyd, wie wir diese Verbindung nennen wollen, siedet schon bei 7° und giebt unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd das Chlor sehr leicht an andere Körper ab.

Aus diesen Eigenschaften erklärt sich die Wirkung des Königswassers auf Metalle, gegen welche es sich ganz wie reines Chlor verhält.

Beim Vermischen von Hydriumnitrat und Hydriumchlorür schreitet die Umsetzung nur bis zu einem gewissen Grad vor. Bringt man in das Gemenge ein Metall, so wird sich zunächst das freie Chlor mit demselben vereinigen, durch die Reaction (besonders durch die dadurch frei werdende Wärme) zersetzt sich das Nitrogenchloroxyd und bildet, indem Nitrogenmonoxyd entweicht, Chlormetall; aber zu gleicher Zeit setzen sich nun neue Quantitäten von Hydriumnitrat- und Chlorür zu Chlor und Nitrogen-Chloroxyd um u. s. f. Das Endresultat der Auflösung von Gold, Au, in Königswasser kann z. B. durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Ganz ähnlich, wie gegen Metalle verhält sich das Königswasser gegen alle Körper, welche sich mit Chlor vereinigen.

Ausser dem Nitrogen-Chloroxyd: $NO(Cl_2)$ entsteht beim Erwärmen des Königswassers, besonders gegen Ende, die Seite 227 erwähnte und als Analogon des Nitrogentrioxyds zu betrachtende Verbindung: $N_2O_2(Cl_2)$. — Beide Verbindungen, das Nitrogenchloroxyd, $NO(Cl_2)$, und das Nitrogenchlordioxyd, $N_2O_2(Cl_2)$, geben mit Wasser unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd Hydriumnitrat und Hydriumchlorür.

Das Königswasser findet in der Technik und besonders in den Laboratorien sehr häufige und sehr wichtige Anwendungen. Gewöhnlich vermischt man, um dasselbe darzustellen, 1 Raumtheil concentrirte Salpetersäure mit 3 Raumtheilen conc. Salzsäure.

Phosphor.

Mgt: 31 = P; Atgt: 31 = [*P*].

Gasdichte im isolirten Zustand: 62. — Theoretische Gasdichte in seinen Verbindungen: 31.

Dieses triodige Element verhält sich zum Nitrogen genau so wie der Schwefel zum Oxygen oder das Chlor zum Fluor.

Geschichte. Der Phosphor wurde im Jahre 1669 von *Brand*, einem Hamburger Kaufmann, entdeckt. Dieser erhielt, als er bei seinen alchimistischen Versuchen (welche die Darstellung des Steins der Weisen zum Ziele hatten) eingetrockneten Harn bei sehr hoher Hitze der Destillation unterwarf, ganz zufällig diesen im Dunkeln leuchtenden Körper. *Brand* hielt jedoch seine Darstellungsmethode geheim und erst gegen 1690 wurden von *Krafft* und besonders von *Kunkel* Vorschriften zur Darstellung des Phosphors, und zwar ebenfalls aus Harn, mitgetheilt. — So lange der Phosphor nur aus eingedampftem Harn dargestellt wurde, hatte derselbe einen ungemein hohen Preis, und dieser erhielt sich auch noch auf ganz bedeutender Höhe, nachdem durch *Scheele* bekannt wurde, dass der Phosphor in sehr grosser Menge in den Knochen, aus welchen er von da an ausschliesslich dargestellt wurde, enthalten sei. Erst mit seiner Verwendung zu den Reibzündhölzchen, wodurch seine fabrikmässige Gewinnung bedingt wurde, fiel der Preis des Phosphors so weit, dass er jetzt zu den verhältnissmässig billigen Stoffen gerechnet werden kann. — Der Phosphor, welcher noch vor wenig Jahren zu den grössten Seltenheiten gehörte, wird jetzt in ganz unglaublichen Mengen fabricirt und verbraucht.

Vorkommen. Der Phosphor kommt in der Natur nur als Bestandtheil gewisser Salze, welche im Allgemeinen Phosphate genannt werden, vor. Unter diesen ist das wichtigste das Calciumphosphat, welches in einigen Gegenden, z. B. in der Provinz Estremadura und in Baiern, in der Gegend von Amberg, nicht unbedeutende Lager bildet. Ausserdem ist der Phosphor noch ein wesentlicher Bestandtheil vieler Mineralien. Diese letztern kommen zwar nur vereinzelt vor, aber Beimengungen derselben finden sich fast in allen Gesteinen, wodurch der Phosphor zu den aller verbreitetsten Stoffen gehört. Durch die Verwitterung dieser Gesteine kommen die Phosphorverbindungen in die Ackerkrume, von welcher sie obgleich nur

einen sehr geringen, so doch höchst wichtigen Bestandtheil ausmachen, indem durch sie zum Theil die Vegetation bedingt ist. — Jede Pflanze enthält Phosphor und besonders reich daran sind die Saamen. Aus dem Pflanzenreich kommt der Phosphor in das Thierreich und ist auch hier von der grössten Wichtigkeit, indem er ein wesentlicher Bestandtheil aller thierischen Organe ist. Besonders ausgezeichnet durch ihren Phosphorgehalt sind die eiweissartigen Verbindungen, das Gehirnfett und vor allem die Knochen, die neben verhältnissmässig wenig knorplicher Substanz fast nur aus Calciumphosphat bestehen.

Darstellung. Die Knochen sind auch jetzt noch fast ausschliesslich das Material zur Darstellung des Phosphors. Werden dieselben bei Zutritt der Luft geglüht (gebrannt), so verbrennt die organische Substanz. Der Rückstand besteht fast nur aus Calciumphosphat mit etwas Calciumcarbonat. (Gebrannte Knochen, Knochenerde). Die gebrannten Knochen werden gepulvert und mit einer gewissen Menge Schwefelsäure behandelt, so dass neben Calciumsulfat in Wasser leicht lösliches Hydrium-Calciumphosphat entsteht. Man behandelt die Masse mit wenig Wasser, das Calciumsulfat bleibt zurück und die so erhaltene concentrirte Lösung des Phosphats wird zur Syrupsconsistenz eingedampft, mit Kohlenpulver gemengt und das Gemenge zur vollständigen Trockne gebracht. Die trockne Masse wird in thönernen Retorten, welche mit geeigneten Vorlagen versehen sind, bei sehr hoher Hitze der Destillation unterworfen. Im Anfange der Destillation entweicht aus der Vorlage Hydriumgas und Carbonoxydgas, erst später beginnt unter fernerer Entwicklung von Carbonoxyd die Destillation des Phosphors, und in der Retorte befindet sich zuletzt nur noch Tricalciumphosphat, gemengt mit überschüssiger Kohle. Wir können uns daher den Process nach den durch folgendes Schema dargestellten Phasen vor sich gehend denken:

1. $Ca\,H_2P\,O_4$ u. C giebt $Ca\,P\,O_3$ u. 2 H u. C O
2. 3 $Ca\,P\,O_3$ u. 5 C geben $Ca_3P\,O_4$ u. 5 C O u. 2 P.

Der sich in den Vorlagen ansammelnde Phosphor muss noch auf verschiedene Weise gereinigt werden.

Im Handel kommt der Phosphor fast stets in Stangenform vor. Man erhält diese leicht, wenn man den geschmolzenen Phosphor unter Wasser in cylindrische Formen giesst und dieselben so lange in kaltes Wasser taucht, bis der Phosphor erstarrt ist.

Der Phosphor ist an der Luft sehr leicht entzündlich und muss daher stets unter Wasser aufbewahrt werden.

Physik. Eigenschaften. Der Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, durchsichtig, durchscheinend oder trübe, in der Kälte und auch auffallender Weise bei 30⁰ bis 35⁰ spröde.* Specifisches Gewicht 1,826. Physik. Eigenschaften.

* Der Phosphor kommt, wie oben schon bemerkt, im Handel fast stets in Stangenform vor. Er ist in der Regel gelb gefärbt und trübe. Will man ihn in kleine Stücke zerschneiden, so muss diess immer mit grosser Vorsicht geschehen. Man legt zu dem Ende den Phosphor in eine flache Schale, bedeckt ihn mit Wasser und schneidet ihn mit einem scharfen Messer ohne ihn aus dem Wasser zu nehmen. Braucht man trocknen Phosphor, so trocknet man ihn mit weichem Löschpapier ab, hält ihn dabei aber stets über ein Gefäss mit Wasser, denn er entzündet sich zuweilen ganz unerwarteter Weise. Geschieht diess, so lässt man ihn einfach in das Wasser fallen. — Will man Phosphor schmelzen, so muss diess immer unter Wasser geschehen, denn er entzündet sich schon bei 60⁰. — Braucht man Phosphorstückchen von gewisser Dicke, so schmelzt man den Phosphor unter Wasser und zieht ihn mittelst eines Spritzenstempels in eine Glasröhre, welche den geeigneten Durchmesser hat; verschliesst dann die untere Oeffnung der Röhre mit dem Finger, ohne jedoch dieselbe aus dem geschmolzenen Phosphor zu bringen, weil sonst der Phosphor

Aus Lösungen kann er in Würfeln und Rhombendodekaëdern krystallisirt erhalten werden. — Bei 44° schmilzt der Phosphor zu einer farblosen oder gelblichen, öligen Flüssigkeit. Unter gewissen Umständen bleibt er noch weit unter seinem Schmelzpunkt flüssig, unter Wasser sogar noch bei 0°, wird er aber in diesem Zustand mit einem festen Körper berührt, so geht er sogleich, und zwar unter Freiwerden von Wärme, in den starren Zustand über. — Der geschmolzene Phosphor erstarrt zu einer amorphen Masse. — Bei 290° beginnt der Phosphor zu sieden und bildet ein farbloses Gas, welches sich zu öligen Tropfen condensirt. Die Destillation des Phosphors im Kleinen kann auf ähnliche Weise wie die des Schwefels (Seite 131 Figur 56) bewerkstelligt werden. Bei der Destillation des Phosphors lässt man aber die Mündung des Retortenhalses so weit in das Wasser eintauchen, dass sie gerade dadurch verschlossen wird. Dass Wasser muss auf ungefähr 40° erwärmt sein.

Der Phosphor hat die Eigenschaft, unter gewissen Verhältnissen weit unter seinem Siedepunkt zu verdampfen. Diess ist z. B. der Fall, wenn man Wasser, in welchem sich etwas Phosphor befindet, kocht. Beobachtet man den entweichenden Wasserdampf im Dunkeln, so sieht man, dass derselbe durch den mit abdunstenden Phosphor stark leuchtet. Schon Spuren von Phosphor sind hinreichend, das Leuchten des Wasserdampfes verhältnissmässig lange Zeit zu veranlassen. — Auf dieses Verhalten gründet sich eine ausgezeichnete Methode zur Nachweisung des Phosphors bei Vergiftungen. — Man verfährt dabei ungefähr in folgender Weise: In den Kolben Figur 101 bringt man die phosphorhaltige Flüssigkeit. Hier in unserm Fall enthält derselbe nur Wasser und ein höchstens stecknadelkopfgrosses Stückchen Phosphor. Wird nun bis zum Kochen erhitzt, so bildet sich im Kühler an der Stelle, wo sich die Dämpfe condensiren, also mit der Luft in Berührung kommen, eine im Dunkeln sehr deutlich wahrnehmbare leuchtende flackernde Zone, die so lange sichtbar ist, als noch Phosphor übergeht. In dem Fläschchen unter dem Kühler sammelt sich das condensirte Wasser an, in welchem man, wenn die im Kolben befindliche Menge Phosphor nicht gar zu ge-

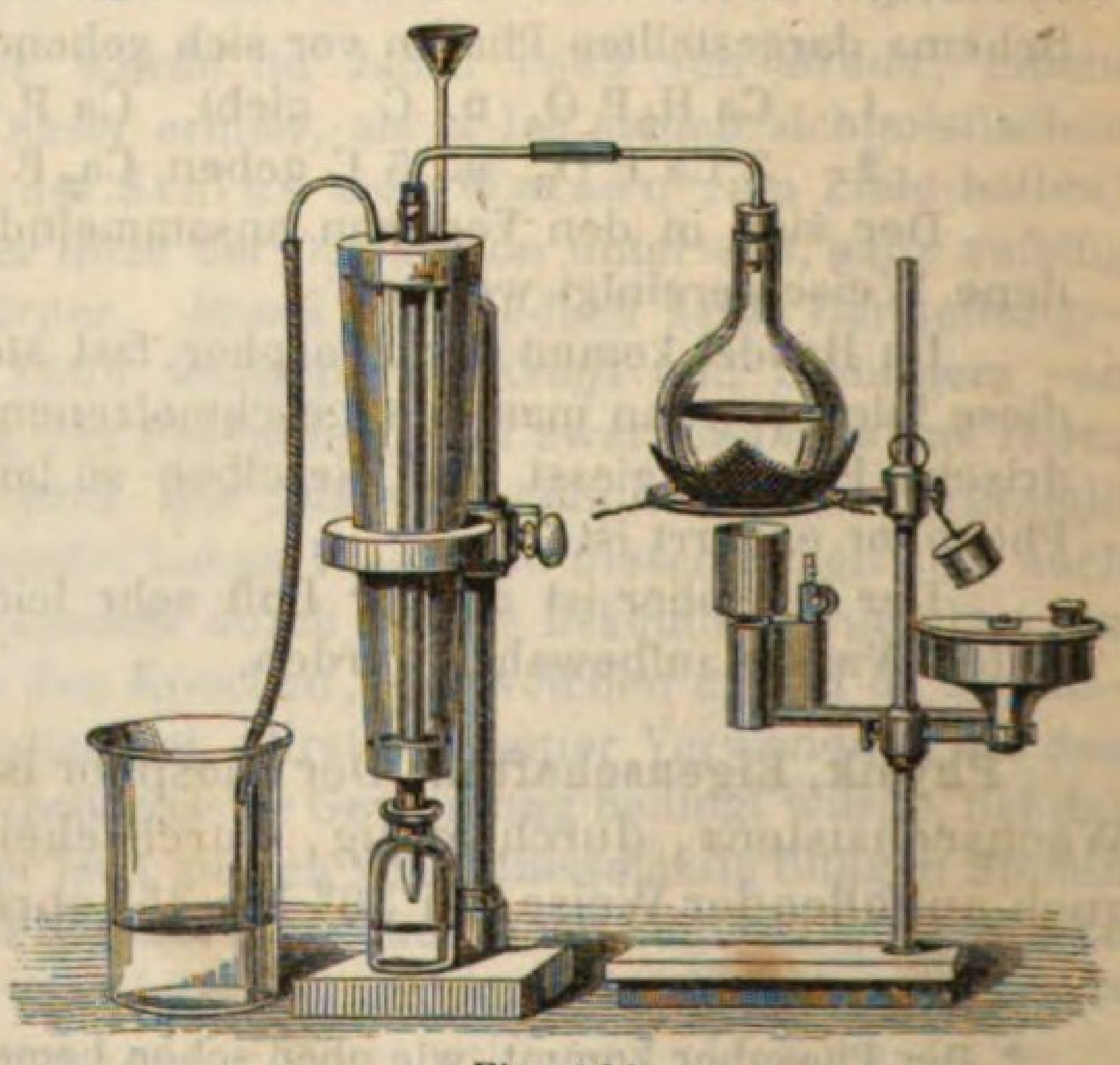


Fig. 101.

wegen seiner Eigenschwere wieder herausläuft und dafür Wasserblasen in die Röhre eintreten, und bringt sie so verschlossen in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Der Phosphor erstarrt darin sehr rasch und lässt sich dann, da er sich dabei zusammenzieht, sehr leicht mittelst des Stempels heraus schieben. — Bei allen Beschäftigungen mit Phosphor ist grosse Vorsicht nöthig, weil er sich manches Mal gegen alles Erwarten entzündet und **Brandwunden durch Phosphor gehören zu den unangenehmsten Verletzungen.** — Ganz fein zertheilten, sogenannten granulirten Phosphor, erhält man, wenn man den Phosphor in einem ganz mit Wasser gefüllten Gefässe schmilzt, dasselbe verschliesst und dann so lange stark schüttelt (in einem Gefäss mit kaltem Wasser) bis der Phosphor wieder erstarrt ist. Er bildet so ganz kleine Kügelchen.

ring war, Flöckchen oder Kügelchen von Phosphor bemerkt. — (Wenn daher der Mageninhalt etc. des Vergifteten der Luft nicht zu lange ausgesetzt blieb, so lässt sich in dem Falle, dass Phosphor als Gift gegeben war, derselbe mit grösster Sicherheit auf diese Weise nachweisen. Näheres hierüber gehört in die analytische Chemie).

Höchst merkwürdig ist, dass die Dichte des Phosphorgases nicht mit dem Mischungsgewicht desselben übereinstimmt. Nach den Analogien des Phosphors mit dem Nitrogen muss, wie wir weiter unten zeigen werden, ohne Zweifel das Mischungsgewicht des Phosphors = 31 gesetzt werden. — *Deville* fand in der neuesten Zeit die Dichte des Phosphorgases selbst bei einer Temperatur von 1040° als 65 (auf Luft = 1 bezogen als 4,5), so dass ein Volum des Gases nahezu 2 Mischungsgewichten entspräche.* — Wir hätten demnach hier eine entschiedene Ausnahme von der Regel. Eine Erklärung derselben muss spätern Untersuchungen aufbewahrt bleiben.

Eine der auffallendsten Eigenschaften des Phosphors ist die, dass er im Dunkeln leuchtet. Man schrieb das Leuchten des Phosphors lange Zeit einer langsamen Oxydation desselben zu; allein es ist jetzt festgestellt, dass der Phosphor auch in oxygengasfreien Atmosphären so wie im luftleeren Raume leuchtet, und zwar ausschliesslich in Folge seiner Verdunstung; denn sobald der Raum mit Phosphorgas gesättigt ist, nimmt auch das Leuchten ein Ende. Das Leuchten des Phosphors an der Luft ist jedoch von dem Leuchten durch Verdunsten insofern verschieden, als dieses auf Oxydation und Verdunsten zugleich beruht; denn leitet man Hydriumgas über Phosphor, welcher sich in einer Röhre befindet, so leuchtet er durch Verdunstung; aber das an die Luft tretende Gas leuchtet von Neuem, indem sich nun der Phosphor oxydirt.

Wir haben S. 130 ff. gesehen, dass der Schwefel durch Wärme verschiedene physikalische Eigenschaften annehmen, in eine andere Modification übergehen kann. Ganz ähnlich, aber in noch viel höherem Grade zeigt diess Verhalten der Phosphor. W i r d d e r P h o s p h o r l ä n g e r e Z e i t b e i L u f t a b s c h l u s s b i s g e g e n 250°, a l s o n a h e z u b i s a u f s e i n e n S i e d e p u n k t, e r h i t z t, s o n i m m t e r z u n ä c h s t e i n e l e b h a f t r o t h e F a r b e a n, w e l c h e n a c h u n d n a c h i n b r a u n r o t h ü b e r g e h t. D i e s e r F a r b e n w e c h s e l i s t z u g l e i c h v o n e i n e r A e n d e r u n g d e r A g g r e g a t s f o r m b e g l e i t e t; d e n n w i r d d i e T e m p e r a t u r l a n g e g e n u g a u f 250° e r h a l t e n, s o g e h t d e r P h o s p h o r v o l l s t ä n d i g i n d e n s t a r r e n Z u s t a n d ü b e r. Im Kleinen lässt sich diese Aenderung durch den Figur 102 abgebildeten Apparat veranschaulichen. Man bringt in das Retörtchen oder in ein Proberöhrchen etwas Phosphor und verschliesst das-

* Es möchte hier der Ort sein, einige Worte über die specifische Gewichtsbestimmung in so hohen Temperaturen beizufügen. *Deville* dienten dazu Ballons aus Porzellan mit sehr engem Halse. Am Ende des Versuches wurde der Hals des Ballons mit einem Porzellanstöpsel verschlossen und beide vor dem Knallgasgebläse zusammengeschmolzen. Das Erhitzen geschah in dem Dampfe von siedendem Cadmium (bei 860°) oder Zink, (bei 1040°). Für diese Temperaturen wurde das Verhältniss der Gewichte des Dampfes der zu untersuchenden Substanz und des Ioddampfes ermittelt und hieraus, da das letztere bekannt ist, die Dichte des erstern berechnet.

selbe mittels eines mit Wasser gefüllten Liebig'schen Kugelapparats, wodurch man eine Art Ventilverschluss erhält. Wird der Phosphor erwärmt, so tritt zuerst in die Retorte etwas atmosphärische Luft ein, da das Oxygen von dem Phosphor aufgenommen wird, aber sehr bald ist die Retorte mit einer Nitrogenatmosphäre erfüllt. Man steigert nun die Temperatur, bis sich der Phosphor zu verflüchtigen beginnt, mässigt dann die Hitze etwas und erhält sie bei diesem Grad, bis der Phosphor in die rothe Modification übergegangen ist. (Auch hier kann man leicht bemerken, dass der Phosphor schon unter seinem Siedepunkt verdunstet).

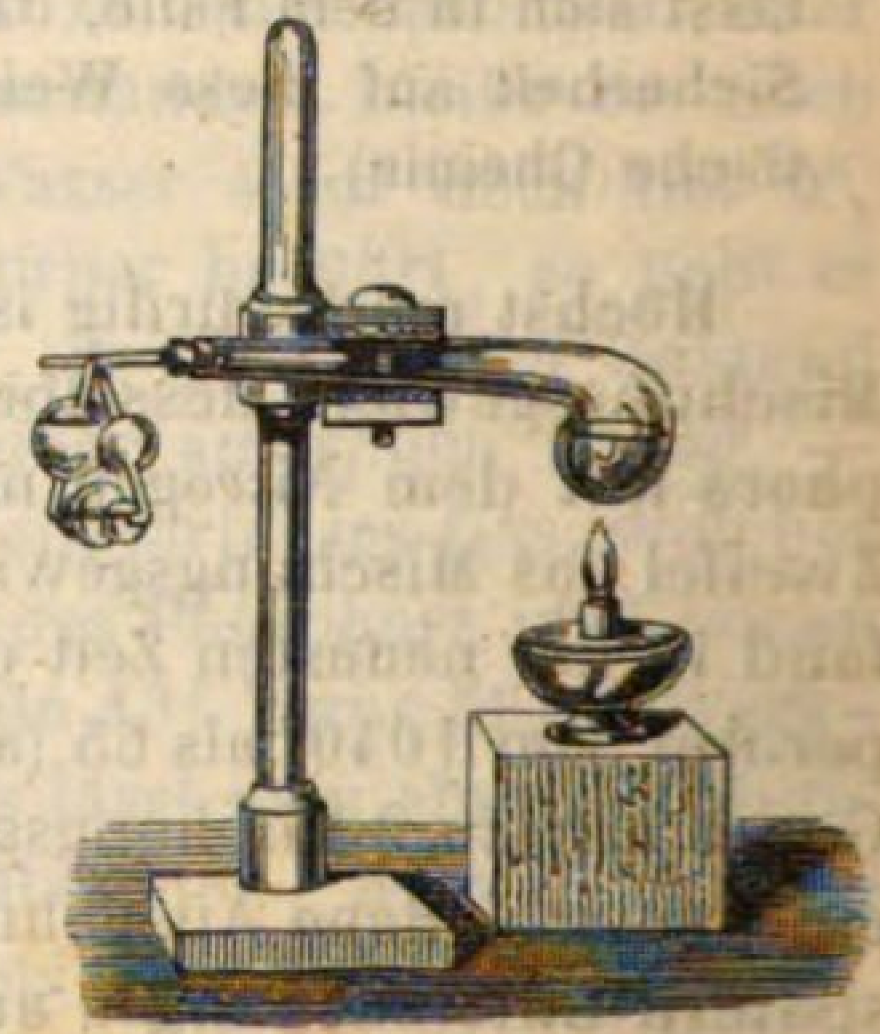


Fig. 102.

Auf diese Weise modificirt, ist nach vollständig erfolgter Umänderung der Phosphor ein rothes amorphes Pulver. In grösseren Massen dargestellt, ist er rothbraun und hat ein metallisches krystallinisches Ansehen, wird aber auch als solcher gewöhnlich mit dem Namen amorpher Phosphor belegt. Specifisches Gewicht 2,10. — Seine specifische Wärme ist geringer, als die des gewöhnlichen Phosphors. — Wird der rothe Phosphor über 260° erhitzt, so geht er wieder in gewöhnlichen Phosphor über.

Aber nicht bloss durch Wärme, sondern auch durch den Einfluss des Lichts erleidet der farblose Phosphor die so eben besprochene Modification. Wird derselbe unter Wasser dem Lichte ausgesetzt, so wird er zuerst gelb, dann roth; die Umwandlung geht selbstverständlich hier nur langsam vor sich, da der modificirte Phosphor sogleich eine schützende Decke bildet. Viel rascher ist der Verlauf der Umwandlung, wenn man eine Lösung des Phosphors dem Lichte aussetzt. In diesem Falle scheidet sich der Phosphor sehr bald als rothes Pulver aus.

Die Darstellung des amorphen Phosphors durch Erhitzen wird jetzt seiner schweren Entzündlichkeit wegen im Grossen bewerkstelligt.

Verhalten des Phosphors gegen Lösungsmittel.

In Wasser sind beide Arten von Phosphor so gut wie unlöslich.

Der farblose Phosphor löst sich in geringen Mengen in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen. Das beste Lösungsmittel ist aber der Schwefelkohlenstoff, welcher mit Leichtigkeit das Mehrfache seines Gewichts an Phosphor aufnimmt.

Der rothe Phosphor ist in allen diesen Lösungsmitteln unlöslich; man hat daher besonders in dem Schwefelkohlenstoff ein ausgezeichnetes Mittel, die beiden Modificationen vollkommen zu trennen und dem rothen Phosphor jede Spur von allenfalls beigemengtem gewöhnlichen Phosphor zu entziehen.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. An der Luft liegend, entwickelt der weisse Phosphor einen eigenthümlichen Geruch, aber derselbe ist weder dem Phosphor, noch dem Oxydationsproduct desselben eigen, sondern rührt von dem durch die langsame Oxydation des Phosphors modificirten Oxygen, dem Ozon, her.

(Vergleiche oben Seite 128). Wird der Phosphor an der Luft bis auf 60° erwärmt, d. h. kommt der Phosphor bei 60° mit Oxygen in Berührung, so verbrennt er mit lebhaft leuchtender Flamme zu Phosphorpentoxyd, P_2O_5, dem Analogon des Nitrogenpentoxyds. Bei gewöhnlicher Temperatur, oder wenn Phosphor im Ueberschuss bei nicht zu hoher Temperatur mit Oxygen in Berührung kommt, entsteht Phosphortrioxyd, P_2O_3. Schon bei raschem Reiben an rauhen Flächen entzündet sich der Phosphor. (Auf dieser Eigenschaft beruht seine Anwendung zu den Streichzündhölzern.*)— Der amorphe Phosphor ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich und entzündet sich erst, wenn er bis gegen 200° erhitzt wird. Er unterscheidet sich überhaupt sehr wesentlich dadurch vom farblosen Phosphor, dass er gegen andere Stoffe viel indifferenter ist. Die Verbindungen der beiden Modificationen mit einem und demselben Stoff sind jedoch vollkommen identisch.

Der farblose Phosphor ist ein sehr energisches Gift. Schon kleine Mengen, 0,03 Gramme, können den Tod verursachen. Als Gegengift ist Chlorwasser und Magnesia in successiver Anwendung empfohlen. — Der rothe Phosphor ist, so viel man bis jetzt weiss, ganz ohne Wirkung auf den Organismus.

Ausser zur Fabrikation der Streichzündhölzer findet der Phosphor noch als Ratten- oder Mäusegift Anwendung, so wie zur Darstellung vieler phosphorhaltiger Präparate.

Bestimmung des Mischungsgewichts siehe unter Phosphorpentoxyd.

A. Verhalten des Phosphors gegen die elektropositiven Elemente.

Nur wenige Verbindungen des Phosphors mit den Metallen sind näher untersucht. In der Regel werden sie durch directe Vereinigung des Phosphors mit den Metallen erhalten, oder dadurch, dass man die Metalle oder ihre Oxyde vermengt mit Kohle und Phosphorpentoxyd glüht. Gemengt mit Phosphaten werden manche Phosphormetalle durch Einwirkung des Phosphors auf die entsprechenden Oxüre in der Hitze erhalten. Das Nähere über diese Verbindungen siehe unter den betreffenden Metallen. Hier werden wir nur auf die Verbindungen des Phosphors mit dem Hydrium näher eingehen.

Verbindungen von Hydrium und Phosphor.

Hydriumphosphür: H_3P. — Trivialname: nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Man erhält diese Verbindung am einfachsten durch Wechselwirkung von Calciumphosphür und Hydriumchlorür. (Man wendet zu diesem Zwecke nicht reines Calciumphosphür an, sondern ein Gemenge desselben mit Calciumphosphat, welches durch Einwirkung von Phosphor auf Calciumoxür (siehe unter Calciumphosphür) erhalten wird. In Betreff der Darstellung kann man das Gemenge, welches gewöhnlich Phosphorcalcium genannt wird, als reines Phosphür betrach-

* Die Zündmasse der Streichzündhölzchen besteht aber nur zum geringsten Theil aus Phosphor. Sie ist in der Regel ein Gemenge von einem klebenden Stoffe, wie Gummi oder dergleichen, mit etwas Salpeter, Mennige, Braunstein oder einem andern färbenden Stoffe. In 100 Zündhölzchen sind kaum 0,06 Gram. Phosphor enthalten.

ten). Zur Darstellung kann man sich des Figur 103 abgebildeten Apparats bedienen. Die Flasche wird bis weit über die Hälfte mit conc. Salzsäure gefüllt, worauf man durch die weite, unten schief abgeschnittene Glasröhre das Phosphorcalcium in Stücken einwirft und dasselbe durch Schwenken auf dem Boden der Flasche vertheilt. Die Entwicklung des Hydriumphosphürs beginnt sogleich. Das entweichende Gas wird (nach einiger Zeit) über Wasser aufgefangen. Das Calciumphosphür enthält auf 1 Mgt. Phosphor 3 Mgte. Calcium und indem mit demselben 3 Mgte. Hydriumchlorür in Wechselwirkung treten, entstehen 3 Mgte. Calciumchlorür und 1 Mgt. Hydriumphosphür nach folgendem Schema: Ca_3P u. 3 H Cl geben 3 Ca Cl u. H_3P.



Fig. 103.

Ausser auf diese Weise kann das Hydriumphosphür noch durch verschiedene andere Processe erhalten werden, z. B. durch Einwirkung des Phosphors auf eine alkoholische Kalilauge, durch Zersetzung des Hydriumphosphits etc. Wir werden hierauf weiter unten zurückkommen.

Physik. Eigenschaften. **Physikal. Eigenschaften.** Das Hydriumphosphür ist ein farbloses Gas. Die Dichte desselben ist 17. Durch den directen Versuch wurde sie als 17,05 (auf Luft = 1 bezogen als 1,178) gefunden. Das Condensationsverhältniss ergiebt sich durch folgende Betrachtung. Wird das Hydriumphosphür durch erhitzte Metalle wie Natrium, Eisen, Kupfer zersetzt, so werden unter Bildung von Phosphormetall aus 1 Vol. Hydriumphosphür 1½ Vol. Hydriumgas oder, was dasselbe ist, aus 2 Vol. Hydriumphosphür 3 Vol. Hydriumgas erhalten. Setzen wir für die gefundene Dichte statt 17,05 geradeauf 17 und ziehen von dem Gewicht der 2 Vol. Hydriumphosphür = 34 das Gewicht der aus ihnen erhaltenen 3 Vole. Hydriumgas = 3 ab, so erhalten wir als Rest 31, das Gewicht des in dem Hydriumphosphürgas enthaltenen Phosphors, welches, wie wir weiter unten zeigen werden, als Mischungsgewicht des Phosphors angenommen werden muss. Dieser Versuch zeigt uns demnach, dass im Hydriumphosphür die 3 Vol. Hydriumgas und 1 Mgt. Phosphor auf 3 Volume condensirt sind. — Bei der Analyse des Hydriumnitrürs stellte sich heraus, dass in diesem Gase 3 Vol. Hydrium und 1 Vol. Nitrogen auf 2 Volume condensirt sind. Nach der Analogie des Hydriumnitrürs mit dem Hydriumphosphür muss in letzterem dasselbe Condensationsverhältniss angenommen werden, so dass das Mischungsgewicht Phosphor in dem Gase einem Volum entspräche, oder, was dasselbe ist, dass die Dichte des Phosphorgases in seinen Verbindungen nur halb so gross ist als die durch den Versuch gefundene Dichte des freien Phosphorgases. — Wir werden in der Zukunft die aus der gasförmigen Verbindung eines Elements abgeleitete Dichte seine theoretische Dichte nennen.

Da das Hydriumphosphür demnach auf 1 Vol. Phosphorgas 3 Vol. Hydrium enthält, so geben wir ihm die Formel: H_3P (= 34). Da die 4 Volume Gas auf 2 Volume condensirt sind, so ist die Dichte 17, und die Formel entspricht daher, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen. — (Der Name Hydriumphosphür drückt die Analogie dieses Körpers mit dem Hydriumnitrür aus; es könnten auch hier die 3 Vol. Hydrium im Namen angedeutet werden, allein

da die Dreizahl schon im triodigen Charakter des Phosphors ausgesprochen ist, so ziehen wir auch hier der Kürze wegen Hydriumphosphür dem gleich viel sagenden Trihydriumphosphür vor).

Chem. Eigenschaften. Das Hydriumphosphür hat einen eigenthümlichen, an faule Fische erinnernden Geruch. Durch Hitze wird es in Phosphor und Hydrium zerlegt, wobei das Volum des Gases verdoppelt wird. — Mit Oxygen gemengt explodirt es nach einiger Zeit von selbst. — An der Luft entzündet, verbrennt es mit stark leuchtender Flamme zu Wasser und Hydriumphosphat. — Mit Chlorgas zersetzt es sich unter Feuererscheinung. Es entsteht Hydriumchlorür und Phosphorpentachlorid: $P\,Cl_5$. Chem. Eigenschaften.

Von Wasser wird das Gas nur in sehr geringer Menge absorbirt. (Wesentlicher Unterschied vom Hydriumnitrür).

Leitet man das Gas durch die Lösungen der Salze der Schwermetalle (siehe Seite 139), so werden dieselben dadurch zersetzt, es entstehen neben den Metallphosphüren die entsprechenden Hydriumsalze; oder es bildet sich neben den Hydriumsalzen auch Hydriumphosphat, und die Metalle wie Gold und Silber werden als solche abgeschieden.

Kommt Hydriumiodür mit Hydriumphosphür in Berührung, so vereinigen sich beide Gase (ähnlich wie wir es beim Hydriumchlorür und Hydriumnitrür gesehen haben) zu einem krystallinischen Körper, welcher die Bestandtheile von 1 Mgt. Hydriumphosphür und 1 Mgt. Hydriumiodür enthält und daher durch die Formeln: $H_3P + HI$ oder $(H_4P)I$ gegeben werden kann. Dieser Körper ist als das Analogon des Ammoniumiodürs zu betrachten, und wir können ihn daher Phosphammmoniumiodür nennen. — Von Wasser wird das Salz unter Entwicklung von Hydriumphosphür zersetzt.

Dihydriumphosphür: H_2P. — Trivialname: selbst entzündlicher oder flüssiger Phosphorwasserstoff. Wird das Phosphorcalcium nicht wie oben durch Salzsäure, sondern durch reines Wasser zersetzt, so entwickelt sich zwar ebenfalls Hydriumphosphür, aber diesem ist eine nicht unbedeutende Menge einer andern Hydriumphosphürverbindung beigemengt, welche auf 1 Mgt. Phosphor nur 2 Mgte. Hydrium enthält. Wir bezeichnen sie durch H_2P und nennen sie zum Unterschied von der vorigen Dihydriumphosphür. Diese Verbindung hat die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entflammen, wovon sie den Namen selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff erhalten hat.

Leitet man nämlich das durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium erhaltene Gas durch eine stark erkältete U-förmige Röhre, so condensirt sich in derselben das Dihydriumphosphür zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche bei — 10^0 noch nicht starr wird. — In höherer Temperatur, bei 30^0 bis 40^0, verflüchtigt sich diese Verbindung und verbrennt, wenn sie mit der Luft in Berührung kommt, zu Hydriumphosphat.

Eine äusserst geringe Menge dieses Gases dem Hydriumphosphür: H_3P beigemengt, ist hinreichend, um die Verbrennung desselben, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, einzuleiten. Es ist diess das Gemenge, welches, obgleich mit Unrecht, gewöhnlich selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff genannt wird.

Am einfachsten zeigt man die Verbrennlichkeit dieses Gasgemenges, wenn man in ein Gefäss, Figur 104, welches ausgekochtes noch warmes Wasser enthält, Phosphorcalcium wirft. Das sich entwickelnde Gas steigt in Form von Blasen in die Höhe, welche, wenn sie an der Oberfläche platzen, mit hell leuchtender Flamme verbrennen. Das Verbrennungsproduct wirbelt, wenn die Luft ruhig ist, in schönen Ringen empor. (Nimmt man die Entwicklung des Gases in dem Figur 103 abgebildeten Apparat vor, so muss die Luft in demselben zuerst durch Hydriumgas verdrängt werden).



Fig. 104.

Am einfachsten erhält man das entzündliche Gasgemenge durch Behandlung von Phosphor mit concentrirter Kalium- oder Natriumhydratlösung. — Es bildet sich hierbei neben einer sehr geringen Menge Dihydriumphosphür hauptsächlich Hydriumphosphür und zurück bleibt eine Verbindung, welche auf 1 Mgt. Phosphor 1 Mgt. Natrium und 1 Mgt. Oxygen enthält. — Die Reaction erfolgt nach folgendem Schema: 3 Na H, O u. 4 P geben 3 Na P O u. H_3P.* — Man übergiesst zu dem Ende den Phosphor in einem Porzellanschälchen mit concentrirter Natriumhydratlösung und erwärmt gelinde, worauf sofort die Gasentwicklung beginnt. — Zur Darstellung des Gases in etwas grösseren Mengen dient der Figur 105 abgebildete Apparat. In das Kölbchen bringt man etwas Phosphor, füllt dasselbe fast ganz

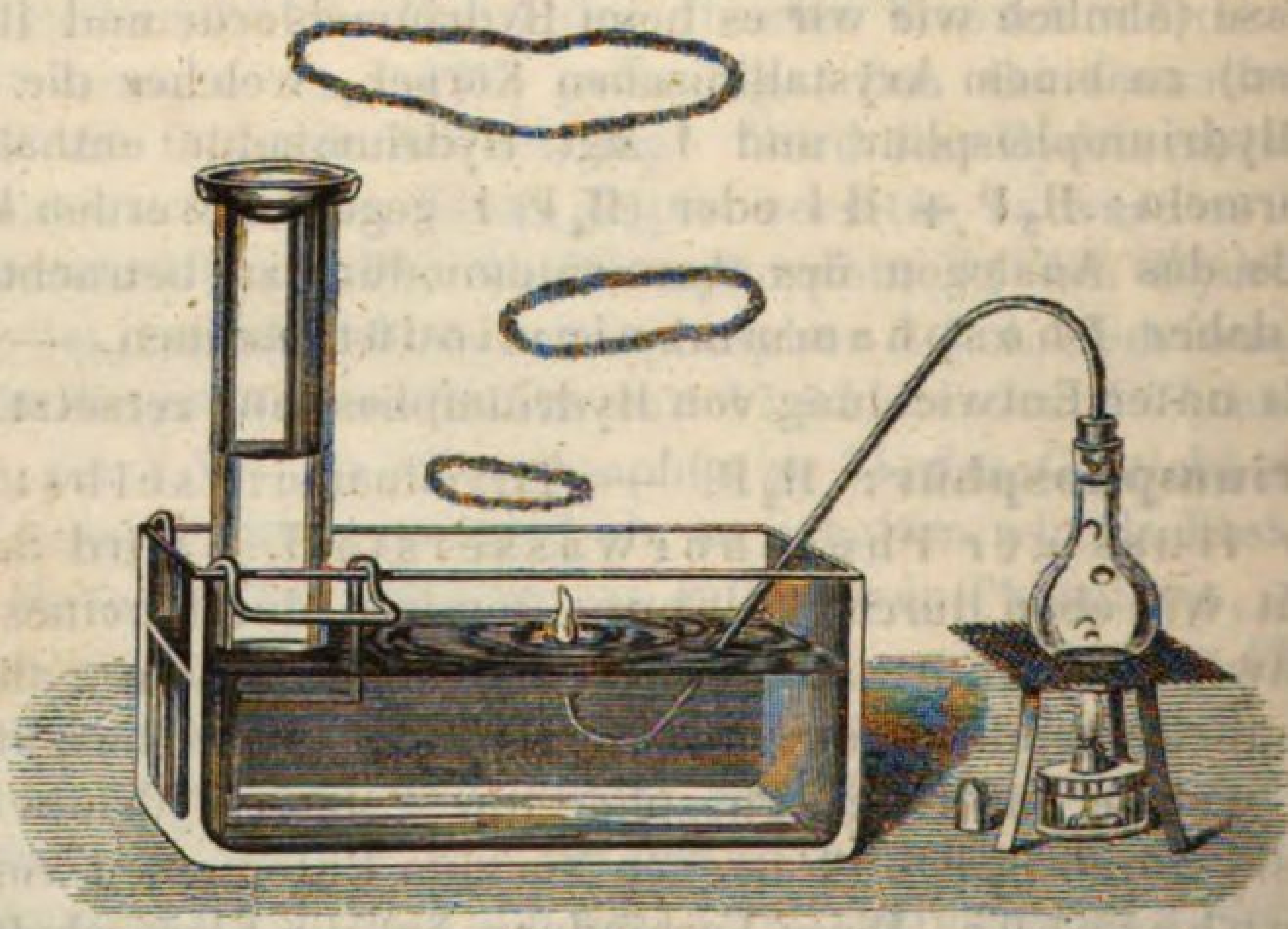


Fig. 105.

mit concentrirter Natriumhydratlösung an, setzt eine möglichst weite Gasleitungsröhre auf und erwärmt nun gelinde. Das sich zuerst entwickelnde Gas verbrennt auf Kosten der atmosphärischen Luft in der Röhre, aber bald treten aus dem Wasser der pneumatischen Wanne ganz regelmässig die selbstentzündlichen Gasblasen hervor. (Die Gasleitungsröhre darf nicht zu eng sein, weil wenn die Gasentwicklung etwas lebhaft wird, zuweilen Phosphortheilchen mit in dieselbe übergerissen werden, wodurch sich die Röhre verstopfen könnte. Diese Gefahr lässt sich beseitigen, wenn man das Fläschchen nur bis $\frac{2}{3}$ mit der Natronlauge anfüllt; aber dann muss man vor dem Ansetzen der Gasleitungsröhre die Entwicklung eine Zeit lang andauern lassen, damit sich in dem Kölbchen eine oxygenfreie Atmosphäre bildet. Würde man die Gasleitungsröhre sogleich ansetzen, so könn-

* Vergleiche die Einwirkung von Chlor auf Natriumhydrat S. 111. Es würde demnach hier ebenfalls zunächst Natriumphosphür entstehen, welches aber sogleich mit Wasser in Wechselwirkung tritt.

len unter gewissen Umständen Explosionen eintreten. Das Wasser in der pneumatischen Wanne muss ausgekocht und während des Experimentirens noch warm sein). Fast jede Blase verbrennt, wenn sie mit der Luft in Berührung tritt, mit einer Art Verpuffung und glänzendem Licht, und das sich bildende Hydriumphosphat steigt in schönen Ringen, welche sich stetig erweitern, ruhig empor. Fängt man das Gas in einer mit Wasser gefüllten Glasglocke auf und lässt es aus derselben auf einmal an die Luft treten, so verbrennt es mit grosser brillanter Flamme. — Mit sehr intensivem Licht verbrennt das Gas, wenn man es in einen mit Oxygen gefüllten Cylinder, welcher auf der Brücke der pneumatischen Wanne steht, eintreten lässt. (Sind einige Blasen in den Cylinder eingetreten, ohne sich zu entzünden, so ist er sogleich zu entfernen; denn er enthält nun ein explosives Gemenge, welches durch die nächste sich entzündende Blase zur Explosion gebracht würde).

Wie das Hydriumphosphür, so entzündet sich jedes andere brennbare Gas durch Spuren von beigemengtem Dihydriumphosphür, wenn es mit der Luft in Berührung kommt.

Wird das Dihydriumphosphür längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so scheidet sich eine gelbe Substanz ab, welcher die Formel: $H P_2$ entsprechen soll. Diese Hydrium-Phosphorverbindung entzündet sich erst bei 200^0.

B. Verhalten des Phosphors zu den elektronegativen Elementen.

a. Phosphor und die Monode.

α. Chlor und Phosphor.

Beide Elemente vereinigen sich unter Feuererscheinung, und zwar verbindet sich 1 Mgt. Phosphor je nach Verhältniss der vorhandenen Mengen mit 3 oder 5 Mgtn. Chlor.

Phosphortrichlorid: $P\,Cl_3$; Dreifach-Chlorphosphor, Phosphorsuperchlorür: [$P\,Cl_3$].

Darstellung. Man bringt in eine Retorte mit Tubulus, Figur 106, wohlgetrockneten Phosphor und leitet einen Strom ganz trocknes Chlorgas darüber. An der Stelle, wo das Chlor zunächst mit dem Phospor in Berührung kommt, zeigt sich eine fahle bläuliche Flamme, und das sich bildende Trichlorid destillirt in die Vorlage über, in welcher es sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. (Die Vorlage muss abgekühlt werden). Es bildet sich, besonders wenn der Gasstrom zu rasch ist, leicht starres Phosphorpentachlorid, welches sich im Retortenhalse als Sublimat ansetzt. Der Bildung dieses Körpers lässt sich durch Erwärmen des Phosphors vorbeugen. Das in die Vorlage übergegangene Phosphortrichlorid enthält in der Regel etwas überschüssigen Phosphor, von welchem es durch abermalige Destillation getrennt werden kann, oder es enthält Phosphorpentachlorid. Um es von diesem zu befreien, setzt man etwas Phosphor zu und destillirt das Trichlorid bei gelinder Temperatur darüber ab. Durch den Phosphor wird dem Pentachlorid ein Theil des Chlors entzogen, so dass reines Trichlorid überdestillirt.

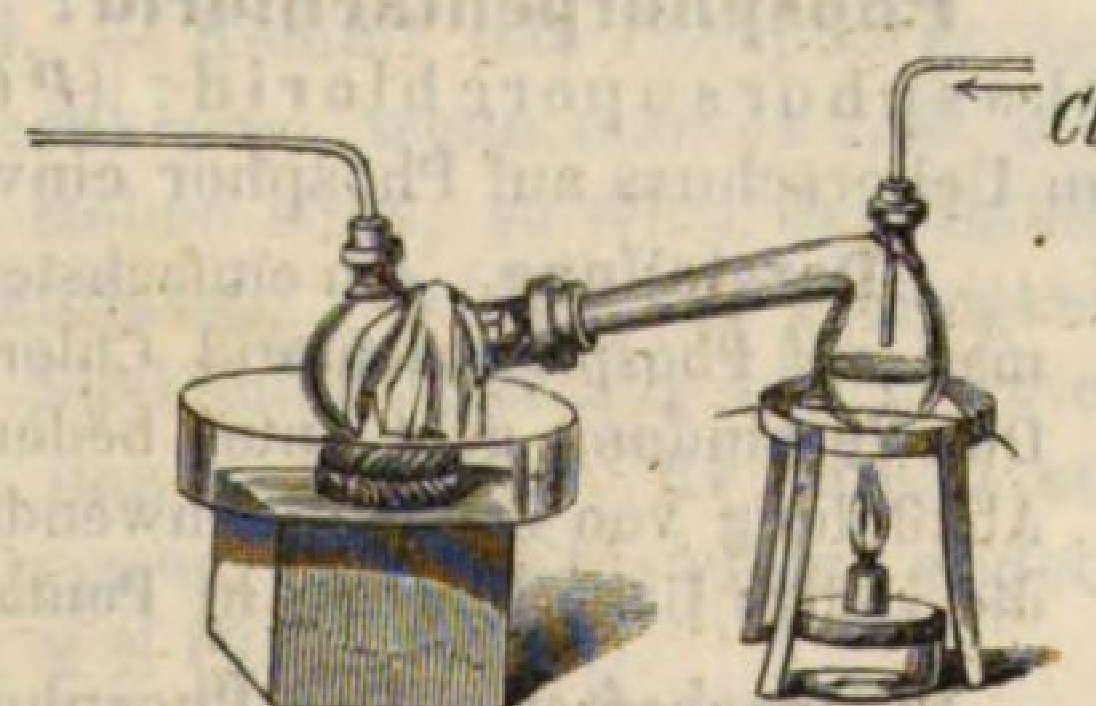


Fig. 106.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Phosphortrichlorid ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von 1,16 specifischem Gewicht. — Es siedet bei 78°. Die Dichte des Gases ist 68,75. Durch den Versuch wurde sie als 70,54 (auf Luft = 1 bezogen als 4,875) gefunden. — Die Analyse ergab, dass diese Verbindung auf 1 Mgt. oder 1 Vol. Phosphor 3 Mgte. oder 3 Vol. Chlor enthält. Diese 4 Volume sind in der Verbindung auf 2 Volume condensirt; denn $\frac{31 + 3 . 35,5}{2} = 68,75$ und 1 Mischungsgewicht der Verbindung: $P\,Cl_3 = 137,5$ entspricht daher, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases.

Die Flüssigkeit raucht an der Luft und riecht wie Hydriumchlorür. Das Rauchen sowie der Geruch sind Folge der Zersetzung, welche sowohl das Gas als die Flüssigkeit durch den Wassergehalt der Luft erleidet. — Bringt man die Flüssigkeit in Wasser, so sinkt sie wie schwere ölige Tropfen zu Boden; aber es tritt unter Bildung von Hydriumchlorür und Hydriumphosphit sofort Zersetzung ein: $2\,H_2O$ u. $P\,Cl_3$ giebt $H\,P\,O_2$ u. $3\,H\,Cl$. — Beide Verbindungen sind in Wasser löslich. Versetzt man eine solche Lösung mit der Lösung eines Silbersalzes, so vereinigt sich das Chlor mit dem Silber zu Silberchlorür: $Ag\,Cl$, welches sich als unlöslicher Niederschlag abscheidet. Aus der Menge dieses Niederschlags lässt sich das Gewicht des in ihm enthaltenen Chlors berechnen. Zieht man dasselbe von dem Gewichte des zersetzten Trichlorids ab, so ergiebt die Differenz das Gewicht des in demselben enthaltenen Phosphors.

Das Phosphortrichlorid: $P\,Cl_3$ kann auf keinen Fall als Analogon des Chlornitrürs: Cl_3N betrachtet werden; denn wir müssen jeden Falls annehmen, dass das Chlor in der Phosphorverbindung die elektronegative Function habe, während ihm in dem Chlornitrür die elektropositive zukommt.* Es ist daher bis jetzt weder die dem Phosphortrichlorid analoge Nitrogenverbindung, das Nitrogentrichlorid, noch die dem Chlornitrür analoge Phosphorverbindung, das Chlorphosphür, bekannt.

Phosphorpentachlorid: $P\,Cl_5$; Fünffach - Chlorphosphor, Phosphorsuperchlorid: $[P\,Cl_5]$. Diese Verbindung entsteht, wenn Chlor im Ueberschuss auf Phosphor einwirkt.

Darstellung. Am einfachsten wird das Phosphorpentachlorid erhalten, wenn man auf Phosphortrichlorid Chlor einwirken lässt: $P\,Cl_3$ u. $2\,Cl$ giebt $P\,Cl_5$. Die Verbindung geht unter bedeudender Wärmeentwicklung vor sich, so dass Abkühlung von Aussen nothwendig werden kann; gegen Ende muss man jedoch die völlige Ueberführung in Pentachlorid durch gelindes Erwärmen unterstützen.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Phosphorpentachlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein weisser krystallinischer Körper, welcher sich schon unter 100°, ohne vorher zu schmelzen, verflüchtigt. Die Dichte des Phosphorpentachloridgases ist 52,12. Durch den Versuch wurde sie als 52,9 (auf Luft = 1 bezogen als 3,66) gefunden. Aus der Analyse der Verbindung geht hervor, dass sie auf 1 Mgt. oder 1 Vol. Phosphor 5 Mgte. oder 5 Vol. Chlor enthält; wir geben ihr daher die Formel: $P\,Cl_5 = 208,5$. Das Mischungsgewicht der Verbindung

* Vergleiche Seite 209.

entspricht daher nicht 2 Volumen, wie es die Regel verlangt, sondern 4 Volumen; denn $\frac{208,5}{4} = 52,12$.

Diese Ausnahme erklärt sich aber leicht, wenn wir berücksichtigen, dass 1 Mgt. Phosphorpentachlorid durch Vereinigung von 1 Mgt. = 2 Vol. Phosphortrichlorid und 2 Vol. Chlorgas entsteht, und nach dem Condensationsgesetz darf, wenn sich Gase nach gleichen Volumen vereinigen, keine Condensation stattfinden. Ein Mischungsgewicht des Phosphorpentachlorids entspricht daher wie 1 Mgt. der Ammoniumsalze oder des Hydriumsulfats 4 Volumen. Dasselbe Condensationsverhältniss ergiebt sich, wenn wir das Pentachlorid als durch directe Vereinigung von 1 Vol. Phosphorgas mit den 5 Vol. Chlorgas entstanden betrachten. Die 6 Volume Gas condensiren sich dann bei ihrer Vereinigung auf 4 Volumen, oder was dasselbe ist, 3 Vol. des Gasgemenges auf 2 Volumen, genau wie es das Condensationsgesetz verlangt.

Da sich bei der Zugrundelegung von 31, als Dichte des Phosphorgases, dasselbe Condensationsverhältniss ergiebt, als wenn dasselbe aus der Dichte des Phosphortrichlorids und Chlors gefolgert wird, so ist dadurch bewiesen, dass in den Verbindungen die Dichte des Phosphorgases wirklich als 31 in Rechnung zu bringen ist.

Das Phosphorpentachlorid raucht an der Luft, wie das Trichlorid, und zwar aus demselben Grunde. Mit Wasser in Berührung findet unter starker Erhitzung Umsetzung in Hydriumchlorür und Hydriumphosphat statt. Die Reaction erfolgt nach dem Schema: $P\,Cl_5$ u. $3\,H_2O$ geben $5\,H\,Cl$ u. $H\,P\,O_3$. Wird auf diese Weise eine abgewogene Menge zersetzt, so kann aus dem gebildeten Hydriumchlorür die Zusammensetzung des Pentachlorids auf dieselbe Weise wie die des Trichlorids ermittelt werden.

Das Phosphorpentachlorid ist für das Laboratorium besonders bei dem Studium der sogenannten organischen Körper von grosser Wichtigkeit.

Phosphoroxychlorid: $P\,Cl_3O$. Diese Verbindung ist das Analogon des Phosphorpentachlorids, in welchem 2 Mgte. des monodigen Chlors durch 1 Mgt. des diodigen Oxygens vertreten sind. — Kommt das Phosphorpentachlorid nur nach und nach mit Wasser in Berührung, wenn man es z. B. lose bedeckt an einem feuchten Ort längere Zeit stehen lässt, so wird es allmälig unter Entwicklung von Hydriumchlorür dünnflüssig. Wird diese Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so steigt ihr Siedepunkt bis auf 110°, wo er constant wird. Das nun Uebergehende ist das Oxychlorid. Es enthält auf 1 Mgt. Phosphor 3 Mgte. Chlor und 1 Mgt. Oxygen. Seine Entstehung ergiebt sich aus dem Schema: $P\,Cl_5$ u. H_2O giebt $2\,H\,Cl$ u. $P\,Cl_3O$.

Darstellung. Einfacher und bequemer erhält man das Oxychlorid durch Destillation eines Gemenges von Phosphorpentachlorid mit gewissen Körpern, welche dabei das zur Zersetzung nothwendige Wasser liefern. Vorzüglich eignet sich hierzu das Hydriumborat, $H_3B\,O_3$, und das Hydriumoxalat, $H_2C_2O_4$. Bei Anwendung des erstern bildet sich Hydriumchlorür und das Oxychlorid, welche entweichen, und Bortrioxyd bleibt zurück: $3\,P\,Cl_5$ u. $2\,H_3B\,O_3$ geben B_2O_3 u. $6\,H\,Cl$ u. $3\,P\,Cl_3O$. Bei Anwendung des Hydriumoxalats bildet sich Carbondioxyd, Carbonmonoxyd und Hydriumchlorür, welche Stoffe sämmtlich als Gase

entweichen, und in der abgekühlten Vorlage sammelt sich das Oxychlorid an. Die Reaction erfolgt nach folgendem Schema: $P Cl_5$ u. $H_2 C_2 O_4$ giebt 2 H Cl u. C O u. $C O_2$ u. $P Cl_3 O$.

Eigenschaften. Das Phosphoroxychlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,7. — Bei 110^0 geht es in Gasform über. Die Dichte des Gases ist 76,7. Durch den Versuch wurde sie als 78,14 (auf Luft = 1 bezogen als 5,40) gefunden. Die Analyse der Verbindung ergiebt, dass sie auf 1 Vol. Phosphor 3 Vol. Chlor und 1 Vol. Oxygen enthält; diese 5 Vol. Gas müssen daher auf 2 Volume condensirt sein; denn $\frac{153,5}{2} = 76,75$. Dasselbe Condensationsverhältniss stellt sich heraus, wenn wir die Verbindung als aus 1 Mgt. = 2 Vol. Phosphortrichlorid und 1 Vol. Oxygen entstanden betrachten, wonach die 3 Volume Gas auf 2 Volume condensirt sind. Wir geben daher der Verbindung die Formel: $P Cl_3 O = 153,5$. Das Mischungsgewicht derselben entspricht, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases.

Kommt dieser Körper mit Wasser in Berührung, so findet unter starker Erhitzung Umsetzung in Hydriumchlorür und Hydriumphosphat statt. Folgendes Schema veranschaulicht diese Reaction: $P Cl_3 O$ u. 2 $H_2 O$ geben 3 H Cl u. $H P O_3$.

Das Phosphoroxychlorid findet wie das Phosphorpentachlorid sehr häufig in den Laboratorien Anwendung.

Phosphorsulfochlorid: $P Cl_3 S$. Die Verbindung ist das Analogon der vorigen. Sie entsteht, wenn man auf das Phosphorpentachlorid statt Hydriumoxür (Wasser) Hydriumsulfür einwirken lässt.

Eine farblose ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Mit Wasser zersetzt sie sich in Hydriumchlorür, Hydriumphosphat und Hydriumsulfür: $P Cl_3 S$ u. 3 $H_2 O$ giebt 3 H Cl, $H P O_3$ u. $H_2 S$. — Höchst interessant ist das Verhalten dieser Verbindung gegen die in Wasser löslichen Oxüre. Näheres hierüber siehe unter Natriumsulfophosphat.

β. Brom und Phosphor.

Beide Elemente vereinigen sich direct mit einander; zuweilen unter Lichtentwicklung. Die Reaction ist so energisch, dass sie bei etwas grössern Mengen einen explosionsartigen Verlauf annehmen kann. (Man gebe stets das Brom nach und nach in kleinen Quantiäten zum Phosphor, nie den Phosphor zum Brom.)

Phosphortribromid: $P Br_3$; Phosphorsuperbromür. Lässt man Bromdämpfe nach und nach zu Phosphor treten, so entsteht dieses Bromid. Durch Destillation bei gelinder Temperatur wird es als farblose Flüssigkeit erhalten. Diese Verbindung ist in jeder Beziehung das vollkommenste Analogon der entsprechenden Chlorverbindung.

Phosphorpentabromid: $P Br_5$; Phosphorsuperbromid. Es entsteht durch fernere Einwirkung von Brom auf die vorige Verbindung. Beim Erwärmen vor der Verflüchtigung schmelzbar; übrigens der entsprechenden Chlorverbindung ganz ähnlich.

γ. Iod und Phosphor.

Beide Elemente vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Vereinigung geht unter starker Wärmeentwicklung aber ohne Feuererscheinung vor sich. Es entstehen hierbei zwar chemische Verbindungen, allein immer vermengt mit einem Ueberschuss des einen oder andern Elements. Die so gebildeten, geschmolzenen Massen geben mit Wasser ebenfalls Hydriumiodür und je nach der Menge des Iods Hydriumphosphit oder Hydriumphosphat und wenn weniger als 3 Mgte. Iod auf 1 Mgt. Phosphor zugegen sind, zugleich amorphen Phosphor. — Bloss die Verbindung, welche auf 1 Mgt. Phosphor 2 Mgte. Iod enthält, lässt sich ohne Zersetzung sublimiren.

Phosphordiiodid: $P\,I_2$. — Man löst 1 Mgt. Phosphor und 2 Mgte. Iod allmälig in Schwefelkohlenstoff auf, aus welcher Lösung beim Abkühlen das Diiodid auskrystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 110°. Mit Wasser giebt es Hydriumiodür und Hydriumphosphit.

Die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen sind nicht bekannt.

Phosphortriiodid: $P\,I_3$. Werden Phosphor und Iod im Verhältniss von 1 Mgt. zu 3 Mgtn. in Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung durch eine Kältemischung zum Krystallisiren gebracht, so wird diese Verbindung in Krystallen erhalten.

Das Phosphortriiodid kann nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Mit Wasser zersetzt es sich in Hydriumiodid und Hydriumphosphit: $P\,I_3$ u. $2\,H_2\,O$ giebt $H\,P\,O_2$ u. $3\,H\,I$.

Diese beiden Iod-Phosphorverbindungen liefern das Material zur Darstellung des Hydriumiodürs und finden ausserdem beim Studium der organischen Verbindungen ausgedehnte Anwendung.

Das Phosphorpentaiodid scheint nicht zu existiren.

b. Phosphor und die Diode.

α. Oxygen und Phosphor.

Phosphor und Oxygen vereinigen sich, wie oben bereits erwähnt, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die daraus hervorgehende Verbindung, das Phosphortrioxyd, ist starr; wird sie daher nicht vom Phosphor entfernt, so wird die Berührung desselben mit dem Oxygen aufgehoben und die fernere Einwirkung verhindert. In vollkommen trockner Luft ist daher der Oxydation des Phosphors bald ein Ziel gesetzt. Wird aber das Phosphortrioxyd z. B. durch das Wasser der Luft, mit welchem es Hydriumphosphit bildet, entfernt, so schreitet die Oxydation ununterbrochen weiter. Durch die dabei freiwerdende Wärme kann sich der Phosphor leicht so weit erhitzen, dass er sich entflammt und zu Phosphorpentoxyd, dem Analogon des Nitrogenpentoxyds, verbrennt. Letzteres ist besonders dann der Fall, wenn der Phosphor in feinzertheiltem Zustand, also mit verhältnissmässig grosser Oberfläche, der Luft dargeboten wird, weil dabei die erzeugte Wärme auf eine viel kleinere Masse concentrirt wird. Am deutlichsten und einfachsten tritt diess hervor, wenn man mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff Papier benetzt und dasselbe über einen Draht oder dergleichen aufhängt. Sobald der Schwefelkohlenstoff verdunstet ist, entflammt sich der Phosphor und verbrennt mit mächtiger Flamme zu Phosphorpentoxyd.

Das durch Verbrennen des Phosphors an der Luft sich bildende Phosphorpentoxyd ist nur in sehr hoher Hitze flüchtig und tritt deshalb als weisser Rauch auf. Bei der Vereinigung des Phosphors mit Oxygen wird so viel Wärme frei, dass dadurch stets ein Theil des Phosphors in Gas verwandelt wird, und eben hierdurch ist das Verbrennen des Phosphors mit Flamme bedingt. Die Phosphorflamme ist verbrennendes Phosphorgas. * — Mit ungewöhnlich intensivem Lichte verbrennt der Phosphor im Oxygengas. Man bewerkstelligt die Verbrennung in diesem Gase auf folgende Weise. Man bringt in einen kleinen Löffel mit langem Stiel, welcher eine Korkscheibe trägt, Figur 107, ein Stückchen wohlabgetrockneten Phosphor und daneben einen dünnen Streifen Zündschwamm. Dieser letztere wird entzündet, und das Löffelchen nun rasch in eine mit Oxygengas gefüllte Flasche eingeführt. Das durch die Verbrennung entstandene staubförmige Phosphorpentoxyd setzt sich in Flocken an der Wandung der Flasche ab. War in der Flasche Feuchtigkeit enthalten, so löst es sich nach und nach in derselben auf.



Fig. 108.


Fig. 107.

Da sich der Phosphor schon bei 60^0 entzündet, so lässt sich seine Verbrennung auch unter Wasser bewerkstelligen. Man schmilzt zu dem Ende Phosphor in einem Kölbchen unter Wasser und bläst durch eine Glasröhre Luft oder noch besser Oxygengas auf seine Oberfläche. Figur 108 zeigt die einfache Vorrichtung. Durch die Verbrennungshitze zerspringt die Glasröhre fast regelmässig. Will man diess vermeiden, so befestigt man an dieselbe eine Messingröhre (Löthrohrspitze oder dergl.)

Phosphorpentoxyd: $P_2 O_5$; Phosphorsäureanhydrid, wasserfreie Phosphorsäure: [$P O_5$].

Dartellung. Die einfachste Methode ist folgende. Man stellt in einen flachen Porzellanteller oder Untersatz ein kleines Porzellanschälchen, bringt in dasselbe wohlgetrockneten Phosphor, entzündet denselben und bedeckt ihn mit einer möglichst grossen Glasglocke, Figur 109. Das Phosphorpentoxyd setzt sich theilweise in weissen Flocken an der Wandung der Glocke ab, grösstentheils fällt es aber als schneeartige Masse auf den Boden des Tellers. Von Zeit zu Zeit lüftet man den Tubulus der Glocke, so wie die Glocke selbst etwas, damit neue Luft eintreten kann. Das so erhaltene Phosphorpentoxyd muss schnell in eine getrocknete, wohl verschliessbare Glasflasche gebracht werden.


Fig. 109.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das auf obige Weise erhaltene Phosphorpentoxyd ist eine schneeweise flockige Masse, schmilzt in der Rothgluth und verflüchtigt

* Nur gasförmige Körper oder solche, welche durch Hitze Gase liefern, erzeugen bei ihrer Verbrennung Flammen.

sich erst bei beginnender Weissglühhitze. Das geschmolzene Oxyd erstarrt zu einer glasigen Masse. — Da die Dichte des Phosphorpentoxydgases nicht bekannt ist, so kann man sich bei der Aufstellung der Formel für diese Verbindung, nur von der Analogie derselben mit andern Körpern leiten lassen. Da nun bei der Vereinigung dieses Oxyds mit Wasser eine Verbindung entsteht, die in chemischer Beziehung das vollkommenste Analogon des Hydriumnitrats ist, und dieselbe Verbindung auch aus der Umsetzung des Phosphorpentachlorids: PCl_5 mit Wasser resultirt, so muss die Verbindung nothwendig durch die Formel: P_2O_5 bezeichnet werden. Aus ganz ähnlichen Gründen gab man der Verbindung die atomistische Formel: $[PO_5]$.

In der Glühhitze wird das Phosphorpentoxyd durch Kohle unter Entwicklung von Carbonmonoxyd und Phosphor zersetzt. Ebenso wird dem Oxyd durch Natrium, Eisen, Zink etc. in der Glühhitze das Oxygen entzogen. In diesem Falle bilden sich die entsprechenden Phosphormetalle und Phosphate. Mit Wasser vereinigt es sich zu leicht löslichem Hydriumphosphat.

Bestimmung des Mischungsgewichts des Phosphors.

In der Synthese des Phosphorpentoxyds hat man das einfachste Mittel, das Mischungsgewicht des Phosphors festzustellen. — Durch Verbrennen von Phosphor in Oxygengas wurden im Mittel aus 10 Versuchen von 100 Th. Phosphor 229,05 Th. Pentoxyd erhalten, woraus hervorgeht, dass mit 100 Th. Phosphor 129,05 Th. Oxygen verbunden sind. Da wir nun nach Obigem diesem Oxyd nothwendig die Formel: P_2O_5 beilegen müssen, so berechnet sich daraus das Mischungsgewicht des Phosphors als 31; denn, da in dem Oxyd auf 129,05 Th. Oxygen 100 Th. Phosphor enthalten sind, so sind mit $2\frac{1}{2}$ Mgtn. Oxygen, entsprechend 40 Theilen, $\frac{100}{129,5} \cdot 40 = 31$ Th. Phosphor verbunden.

Anwendung. Das Phosphorpentoxyd ist für das Laboratorium von Wichtigkeit, und findet besonders bei dem Studium der organischen Verbindungen Anwendung.

Verhalten des Phosphorpentoxyds zu Oxüren und insbesondere zum Wasser.

Durch Vereinigung des Phosphorpentoxyds mit den Oxüren entstehen die den Nitraten analogen Phosphate: P_2O_5 u. MeO giebt $2\,MePO_3$. Phosphate.

Hydriumphosphat: HPO_3. Einbasische Phosphorsäure, Metaphosphorsäure, Metaphosphorsäurehydrat, $_a$Phosphorsäurehydrat, *Acidum phosphoricum**: $[_aPO_5, HO]$ oder $[HO, PO_5]$. Phosphorpentoxyd und Wasser vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung und lebhaftem Zischen zu Hydriumphosphat: H_2O u. P_2O_5 geben $2\,HPO_3$. Schon aus der Luft wird das Wasser von dem Pentoxyd mit grosser Begierde aufgenommen, weshalb dasselbe der Luft ausgesetzt in kurzer Zeit zerfliesst.—

* Wir werden auf diese Namen weiter unten zurückkommen.

Auf ganz ähnliche Weise entsteht das Hydriumphosphat durch Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Wasser: PCl_5 u. $3\ H_2O$ geben $5\ HCl$ u. HPO_3. Sehr instructiv lässt sich die gegenseitige Einwirkung der beiden Stoffe auf folgende Weise darthun. — Das Kölbchen Figur 110 enthält Phosphorpentachlorid, der Cylinder etwas Wasser. Man erwärmt das Kölbchen gelinde, so dass die Luft theilweise ausgetrieben wird, wodurch beim Wiederabkühlen einige Tropfen Wasser in das Fläschchen zurücksteigen. Im Momente, wo diese auf das Pentachlorid fallen, entwickelt sich Hydriumchlorür als Gas, welches das weitere Zurücksteigen des Wassers verhindert, und die noch übrige Luft aus dem Kölbchen verdrängt; aber dadurch, dass es selbst mit grosser Energie von dem Wasser im Cylinder absorbirt wird, entsteht von Neuem ein luftverdünnter Raum, was ein abermaliges Zurücksteigen des Wassers zur Folge hat, und der höchst stürmische Vorgang wiederholt sich rhythmisch so lange, bis alles Pentachlorid zersetzt ist.

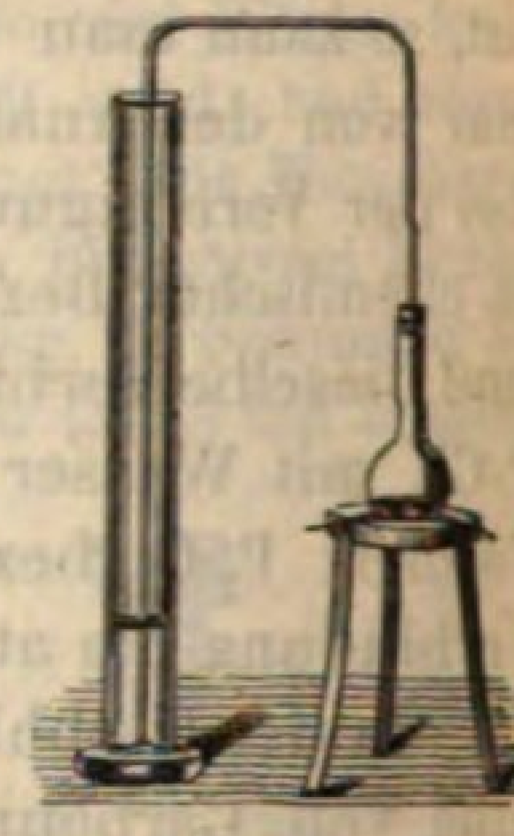


Fig. 110.

Darstellung. Auf eine bequemere Weise als aus dem Pentoxyd erhält man das Hydriumphosphat durch Einwirkung von Hydriumnitrat auf Phosphor. Das Resultat der Einwirkung ergiebt sich aus folgendem Schema: $3\ P$ u. $5\ HNO_3$ geben H_2O u. $5\ NO$ u. $3\ HPO_3$. In einem Apparat, der ganz dem ähnlich ist, welcher zur Darstellung der rauchenden Salpetersäure dient (siehe oben Seite 222 Figur 95), übergiesst man Phosphor mit reiner Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,2) leitet die Reaction durch mässiges Erwärmen ein, und erhält die Temperatur so, dass stets Gasentwicklung stattfindet, aber kein Sieden der Flüssigkeit eintritt. — Das entweichende Nitrogenmonoxyd geht durch die Luft im Apparat in Dioxyd über. Ein Theil der Salpetersäure geht unzersetzt in die Vorlage über und kann bei folgenden Operationen benutzt werden. Der Rückstand in der Retorte wird in einer Porzellanschale und zuletzt in einer Platinschale, weil erstere angegriffen wird, eingedampft und bis zum Glühen erhitzt. Auf diese Weise wird geschmolzenes, glasartiges Hydriumphosphat erhalten.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Hydriumphosphat schmilzt bei anfangendem Glühen zu einer farblosen Flüssigkeit und beginnt in der Rothgluth zu verdampfen. Beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Salz zu einem farblosen Glase. Wegen dieser Eigenschaft führt es auch den Namen: *Acidum phosphoricum glaciale.* Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung schmeckt stark sauer. (Die Lösung dieses Salzes unterscheidet sich von dem weiter unten zu besprechenden Trihydriumphosphat wesentlich durch die Eigenschaft, Eiweiss zu coaguliren). Mit den Oxüren der übrigen Metalle setzt es sich in Hydriumoxür und das entsprechende neue Phosphat um: Me_2O u. $2\ HPO_3$ geben H_2O u. $2\ MePO_3$ — MeH, O u. HPO_3 giebt H_2O u. $MePO_3$.

Ueber verschiedene Modificationen der Monophosphate siehe Natriumphosphate.

Trihydriumphosphat: H_3PO_4; Dreibasisches Phosphorsäurehydrat, Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure, c Phosphor-

säurehydrat, krystallisirte Phosphorsäure: $[_{c}PO_5 + 3HO]$ oder $[3HO, PO_5]$. Nach längerem Aufbewahren oder schneller beim Kochen erleidet die wässrige Lösung des Hydriumphosphats eine höchst merkwürdige Aenderung, welche sich zunächst schon dadurch zu erkennen giebt, dass durch das so veränderte Salz Eiweiss nicht mehr coagulirt wird. — Dampft man die gekochte Lösung des Hydriumphosphats zur Syrupconsistenz ab, so bilden sich in derselben Krystalle, welche auf 1 Mgt. Hydriumphosphat noch die Bestandtheile von 1 Mgt. Wasser enthalten, so dass man die Zusammensetzung derselben durch die Formel: $HPO_3 + H_2O$ geben könnte; allein es wird sich in Folgendem herausstellen, dass in diesen Krystallen nicht sogenanntes Krystallwasser angenommen werden darf, sondern dass die Verbindung nothwendig die Formel: H_3PO_4 erhalten muss. Wir nennen sie daher Trihydriumphosphat. — Die atomistische Formel der Verbindung wird: $[3HO, PO_5]$. Und da man annimmt, dass durch das Kochen des Hydriumphosphats: HPO_3 oder $[HO, PO_5]$ nicht das Salz als solches sich verändere, sondern nur das Atom Phosphorsäureanhydrid eine Aenderung erlitten habe, die darin besteht, dass sich an 1 Atom des Anhydrids nun nicht mehr 1 Atom, sondern 3 Atome einer Base anlagern können, so nennt man die in Rede stehende Verbindung dreibasisches Phosphorsäurehydrat. (Wir werden hierauf weiter unten zurückkommen).

Die bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Phosphor erhaltene Flüssigkeit ist eine Lösung des Trihydriumphosphats und geht erst durch starkes Erhitzen in Hydriumphosphat über.

Eigenschaften. Das Trihydriumphosphat bildet 4 und 6seitige geschobene Prismen, welche leicht spaltbar, wasserhell, hart und spröde sind und sich in jedem Verhältniss in Wasser lösen. — Ueber 149° beginnt Zersetzung, es entweicht Wasser, indem das Salz in das unten näher zu betrachtende Tetraphosphat übergeht. Bei noch stärkerem Erhitzen wird auch diess zersetzt, so dass zuletzt Monohydriumphosphat zurückbleibt. Wird die Erhitzung in offenen Gefässen vorgenommen, so verflüchtigt sich ein grosser Theil des Salzes mit den entweichenden Wasserdämpfen. Eigenschaften.

Mit den Oxüren giebt das Trihydriumphosphat Wasser und die entsprechenden neuen Phosphate. Wir sahen oben, dass in den Sulfaten die 2 Mischungsgewichte des elektropositiven Bestandtheils durch verschiedene Metalle vertreten sein können und gaben ihnen deshalb als allgemeinste Formel: $Me\,Me', SO_4$. Ebenso können in den triodigen Phosphaten die 3 Mischungsgewichte Metall durch verschiedene Metalle geliefert sein, und die allgemeinste Formel derselben wird daher: $Me\,Me'\,Me'', PO_4$. — So geben

1) 1 Mgt. Trihydriumphosphat und 3 Mgte. Natriumhydrat : 3 Mgte. Hydriumoxür und 1 Mgt. Trinatriumphosphat:

$$H_3PO_4 \text{ u. } 3\,NaHO \text{ geben } 3\,H_2O \text{ u. } Na_3PO_4;$$

2) 1 Mgt. Trihydriumphosphat und $1\frac{1}{2}$ Mgt. Kupferoxür : $1\frac{1}{2}$ Mgt. Hydriumoxür und 1 Mgt. Trikupferphosphat:

$$H_3PO_4 \text{ u. } 1\tfrac{1}{2}\,Cu_2O \text{ geben } 1\tfrac{1}{2}\,H_2O \text{ u. } Cu_3PO_4;$$

3) 1 Mgt. Trihydriumphosphat und 2 Mgte. Natriumhydrat : 2 Mgte. Hydriumoxür und 1 Mgt. Dinatrium-Hydriumphosphat:

$$H_3 P O_4 \text{ u. } 2 Na H, O \text{ geben } 2 H_2 O \text{ u. } Na_2 H, P O_4;$$

4) 1 Mgt. Trihydriumphosphat und 1 Mgt. Natriumhydrat : 1 Mgt. Hydriumoxür und 1 Mgt. Natrium-Dihydriumphosphat:

$$H_3 P O_4 \text{ u. } Na H, O \text{ geben } H_2 O \text{ u. } Na H_2, P O_4;$$

5) 1 Mgt. Trihydriumphosphat und 1 Mgt. Natrium-Kaliumoxür : Hydriumoxür und Natrium-Kalium-Hydriumphosphat:

$$H_3 P O_4 \text{ u. } Na K, O \text{ geben } H_2 O \text{ u. } Na K H, P O_4.$$

6) 1 Mgt. Dimagnium-Hydriumphosphat und Ammoniumhydrat : Hydriumoxür und Dimagnium-Ammoniumphosphat:

$$Mg_2 H, P O_4 \text{ u. } (H_4 N) H, O \text{ geben } H_2 O \text{ u. } Mg_2 (H_4 N), P O_4.$$

Triphosphate.

Ganz allgemein verstehen wir daher unter einem triodigen Phosphat, oder kürzer Triphosphat, ein Salz, welches auf 1 Mgt. Phosphor 3 Mgte. Metall und 4 Mgte. Oxygen enthält. — Man könnte diese Salze zum Unterschied von denjenigen Phosphaten, welche nur 3 Mgte. Oxygen enthalten, $Me P O_3$, Phosphete nennen; allein da man sich dieselben eben so gut wie die Phosphate durch Vereinigung von Phosphorpentoxyd und Oxüren entstanden denken kann:

$$Me_2 O \text{ u. } P_2 O_5 \text{ giebt } 2 Me P O_3$$
$$3 Me_2 O \text{ u. } P_2 O_5 \text{ giebt } 2 M_3 P O_4$$

so behalten wir auch für diese Salze den Namen Phosphat bei, nur dass wir, um anzuzeigen, dass in diesen Phosphaten 3 Mgte. Metall enthalten sind, die Silbe »Tri« vorsetzen, wodurch dann jeder Verwechslung vorgebeugt ist. Zum Ueberfluss könnten die Phosphate der Formel: $Me P O_3$ Monophosphate genannt werden. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass man sich die Triphosphate auch durch Vereinigung von 1 Mgt. Monophosphat mit 1 Mgt. Oxür entstanden denken kann: $Me P O_3$ u. $Me_2 O$ giebt $Me_3 P O_4$.

Vergleichen wir die generelle Formel der triodigen Phosphate: $Me_3 P O_4$ mit der der Sulfate: $Me_2 S O_4$ und Chlorete: $Me Cl O_4$, so finden wir, dass die Elemente Chlor, Schwefel und Phosphor auch in den oxygenhaltigen Salzen ihren mono-, di- oder triodigen Charakter beibehalten; und wie die Chlorete bei Annahme des hypothetischen Radicals: $(Cl O_4)$ mit den Chlorüren, die Sulfate durch Annahme des hypothetischen Radicals: $(S O_4)$ mit den Oxüren vergleichbar werden, so lassen sich auch die Triphosphate bei Annahme des hypothetischen Radicals: $(P O_4)$ mit den Phosphüren in Beziehung bringen. — $Me Cl \doteqdot Me (Cl O_4)$; $Me_2 O \doteqdot Me_2 (S O_4)$; $Me_3 P \doteqdot Me_3 (P O_4)$.

Aus demselben Grunde, aus welchem wir die Salze der generellen Formel: $Me_3 P O_4$ triodig nennen, können die Sulfate und ihre Analoga diodige Salze genannt werden. In der That werden wir später Salze kennen lernen, welche sich zu den Disulfaten ähnlich verhalten, wie die Monophosphate zu den Triphosphaten. Wir werden auf diese Sulfate, welche wir zum Unterschiede von den gewöhnlichen, strenggenommen Disulfate zu nennenden Salzen, Monosulfate nennen, bei der speciellen Betrachtung der Salze des Natriums zurück-

kommen. Diese Salze kommen nur höchst selten vor, so dass wir die Disulfate schlechtweg Sulfate nennen können, da, wenn wir den monodigen Sulfaten die Silbe »Mono« vorsetzen, an eine Verwechslung an und für sich nicht zu denken ist.

Bei Betrachtung der Nitrate wurde ganz unerwähnt gelassen und zwar mit Absicht, dass eine Reihe dahin gehöriger Salze existirt, denen die generelle Formel: Me_3NO_4 entspricht, welche offenbar als die Analoga der Triphosphate zu betrachten sind, und welchen wir daher den generellen Namen Trinitrate beilegen. Die Trinitrate kommen im Ganzen nur selten vor und haben eine ganz untergeordnete Bedeutung (in Betreff der Phosphate ist das Umgekehrte der Fall); wir werden daher im Allgemeinen die gewöhnlichen Nitrate: $Me N O_3$, welche consequenter Weise Mononitrate genannt werden sollten, schlechtweg Nitrate nennen; den Nitraten der generellen Formel: $Me_3 N O_4$ werden wir dagegen stets die Silbe »Tri« vorsetzen.

In Betreff der Mononitrate: $Me N O_3$ möge hier noch erwähnt sein, dass dieselben ihrer Formel nach mit den Chloraten: $Me Cl O_3$ verglichen werden könnten; allein beide Salze und ihre Analoga unterscheiden sich wesentlich von einander, wie schon aus dem Verhalten der beiden Salzreihen gegen Wärme hervorgeht; beide werden zwar zersetzt, aber während die Chlorate in Chlorüre und Oxygen zerfallen, geben die Nitrate Oxüre, Nitrogen und Oxygen:

$$Na\,Cl\,O_3 \text{ giebt } Na\,Cl \text{ u. } 3\,O$$
$$2\,Na\,N\,O_3 \text{ geben } Na_2O \text{ u. } 2\,N \text{ u. } O.$$

Nur gegen oxydirbare Stoffe verhalten sich beide Salze ähnlich, weil beide leicht Oxygen abgeben, aber hierin allein liegt keine Analogie. Kurz: die Mononitrate sind die Analoga der Monophosphate, aber durchaus nicht die der Chlorate und deren Analoga.*

Ausser durch directe Vereinigung von Oxüren mit Phosphorpentoxyd, durch Wechselwirkung von Trihydriumphosphat und den Oxüren, durch directe Oxydation der Phosphüre, werden die Phosphate auch durch Einwirkung von Phosphor auf Oxüre, und zwar gemengt mit Phosphüren, erhalten: 8 P u. 12 Ca_2O geben 5 Ca_3P u. 3 Ca_3PO_4.

Nur die Triphosphate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich, die übrigen sind sämmtlich unlöslich. Ausgezeichnet unter den Phosphaten ist das Trisilberphosphat durch seine gelbe Farbe. — Man benutzt daher die Lösung des Silbernitrats als Reagens auf Triphosphate, deren Gegenwart in Lösungen sich eben bei Zugabe von Silbernitrat durch das Enstehen eines gelben Niederschlags von Trisilberphosphat kund thut.

Verhalten der hydriumhaltigen Triphosphate gegen Wärme.

Wird z. B. das Natrium-Dihydriumphosphat stark geglüht, so findet Zersetzung statt, es entweicht Hydriumoxür, und zurück bleibt Mononatriumphosphat: $Na H_2, P O_4$ giebt H_2O u. $Na P O_3$.

* Noch verdient bemerkt zu werden, dass Monodiodsalze, welche in ihrer Formel den Trinitraten und Triphosphaten entsprächen, nicht existiren.

Ebenso geht, wie wir oben sahen, das Trihydriumphosphat bei starkem Glühen unter Bildung von Hydriumoxür in Monohydriumphosphat über:

$$H_3 P O_4 \text{ giebt } H_2 O \text{ u. } H P O_3.$$

Aehnlich wie das Natrium-Dihydriumphosphat verhält sich das Dinatrium-Hydriumphosphat; es entweicht auch hier Hydriumoxür, aber zurück bleibt ein Salz, welches auf 2 Mgte. Natrium 1 Mgt. Phosphor und 3½ Mgte. Oxygen enthält: $Na_2 H, P O_4$ giebt $\frac{1}{2} H_2 O$ u. $Na_2 P O_{3\frac{1}{2}}$; multipliciren wir, um die Brüche zu vermeiden, das ganze Schema mit 2, so geht dasselbe in: $2 Na_2 H, P O_4$ geben $H_2 O$ u. $Na_4 P_2 O_7$ über.

Dasselbe Salz würden wir aber erhalten, wenn statt Dinatrium-Hydriumphosphat ein Gemenge von 1 Mgt. Trinatriumphosphat und 1 Mgt. Natrium-Dihydriumphosphat erhitzt würde; denn indem aus dem letzteren 1 Mgt. Hydrium entweichen würde, müssten auf 2 Mgte. Phosphor 4 Mgte. Natrium und 7 Mgte. Oxygen zurückbleiben: $Na_3 P O_4 + Na H_2, P O_4$ giebt $H_2 O$ u. $Na_4 P_2 O_7$. Dieser Rückstand liesse sich nach seiner Zusammensetzung offenbar als eine Verbindung oder, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, als ein Doppelsalz von Mononatriumphosphat und Trinatriumphosphat betrachten, denn: $Na_4 P_2 O_7 \doteqdot Na P O_3 + Na_3 P O_4$.*

Allein bei der speciellen Betrachtung der Phosphate des Kupfers werden wir auf Salze stossen, aus deren Zusammensetzung deutlich hervorgeht, dass es vorzuziehen ist, dieselben als Tetraphosphate aufzufassen.

Die Formeln dieser Salze sind:

$$Cu Na H_2, P_2 O_7 + 2 H_2 O$$

$$(Cu^{1/2} Na_{3/2}) H_2, P_2 O_7 + 2 H_2 O^{**}$$

Beide Verbindungen liessen sich nur höchst gezwungen als sogenannte Doppelsalze, bestehend aus Monophosphat und Triphospat, betrachten.***

Wie wir uns die Monophosphate enstanden denken können aus 1 Mgt. Phosphorpentoxyd und 1 Mgt. Oxür:

$$Me_2 O \text{ u. } P_2 O_5 \text{ geben } 2 Me P O_3,$$

die Triphosphate aus 1 Mgt. Phosphorpentoxyd und 3 Mgte. Oxür:

$$3 Me_2 O \text{ u. } P_2 O_5 \text{ geben } 2 Me_3 P O_3,$$

so können wir uns diese neuen Phosphate als aus der Vereinigung von 1 Mgt. Phosphorpentoxyd und 2 Mgte. Oxür hervorgegangen denken:

$$2 Me_2 O \text{ u. } P O_5 \text{ geben } Me_4 P_2 O_7$$

Tetraphosphate.

Wir nennen daher diese Phosphate einfach nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Mischungsgewichte Metall Tetraphosphate und geben ihnen die generelle Formel: $Me_4 P_2 O_7$. Jedenfalls drückt diese Formel die Eigenschaften, d. h. den Charakter sowie die Entstehungsweise, auf welche in diesem Falle besonders Gewicht zu legen ist, am einfachsten und besten aus. Die Salze werden gewöhnlich Para- oder Pyro-, auch wohl Doppel-Phosphate oder auch zweibasische Phosphate genannt. Ihre atomistische Formel ist:

* Dieses Zeichen soll nur ausdrücken, dass die beiden Formeln mit einander zu vergleichen sind.

** ½ Mgt. Kupfer + 3/2 Mgt. Natrium geben zusammen 2 Mischungsgewichte.

*** Ueber das Nähere siehe Kupferphosphate.

$[2\,MO + PO_5]$. — Wir werden hier nur auf das Hydriumsalz etwas näher eingehen.

Tetrahydriumphosphat: $H_4P_2O_7$; Paraphosphorsäurehydrat, Hydrat der zweibasischen Phosphorsäure: $[2\,HO + PO_5]$; gewöhnlich nach ihrer Entstehung Pyrophosphorsäurehydrat genannt. Am einfachsten erhält man dieses Salz, wenn man die syrupdicke Lösung des Trihydriumphosphats längere Zeit bei einer Temperatur von 213° erhält. — Es entweicht Wasser und aus dem Syrup scheidet sich beim Erkalten und längeren Stehen das Tetrahydriumphosphat in Krystallen aus: 2 H_3PO_4 geben H_2O u. $H_4P_2O_7$. Ausserdem wird das Salz noch auf verschiedene Weise erhalten, so z. B. durch Wechselzersetzung des in Wasser vertheilten Tetrableiphosphats mit Hydriumsulfür: $Pb_4P_2O_7$ u. 2 H_2S geben 2 Pb_2S u. $H_4P_2O_7$.

Eigenschaften. Das Tetrahydriumphosphat ist sehr leicht in Wasser löslich. Die Lösung coagulirt Eiweiss (Unterschied von Trihydriumphosphat). — Durch Erhitzen mit Wasser geht das Salz in Trihydriumphosphat über. Eigenschaften.

Gegen Oxüre verhält sich das Tetrahydriumphosphat wie das Trihydriumphosphat, indem sich durch dieselben das Hydrium ganz oder nur theilweise vertreten lässt: $Me_4P_2O_7$; Me_3H, P_2O_7; Me_2H_2, P_2O_7; MeH_3, P_2O_7; $Me, M_2'H, P_2O_7$ etc. Nur das Hydriumsalz und die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich.

Atomistische Formeln der Phosphate und sonst dahin Gehöriges.

Wie oben bei Besprechung der Binärtheorie (Seite 168) erwähnt, betrachtet man die eigentlichen Salze als Verbindungen von einem oder mehreren Atomen Oxür mit einem oder mehreren Atomen Oxyd.* Das Oxür betrachtet man als die Grundlage des Salzatoms und nennt es ganz allgemein die Base des Salzes. Wie man mit Zugrundelegung dieser Ansicht den Charakter der verschiedenen Phosphate auffasst, mag aus folgenden, aus *Otto's* ausführlichem Lehrbuch der anorganischen Chemie citirten Stellen hervorgehen. Dort heisst es Band I Seite 526:

„In einer höchst ausgezeichneten Arbeit zeigt nun *Graham*, was schon „oben angedeutet wurde, dass das angeführte verschiedene Verhalten der „Phosphorsäure** und des phosphorsauren Natrons von einem verschiedenen „Gehalt an basischem Wasser und an Base herrühre, dass Hydrate der Phos-„phorsäure mit resp. 1, 2 und 3 Atom basischem Wasser existiren, welche „entsprechende Salze mit resp. 1, 2 und 3 Atom der dem Wasser analog zu-„sammengesetzten Basen bilden können. Wird die durch Verbrennen des „Phosphors erhaltene wasserfreie Phosphorsäure in Wasser*** gelöst, so ent-„hält die Lösung das erste Hydrat: $[HO, PO_5]$, und diess hat die Fähig-

* Oxür und Oxyd in unserm Sinne genommen, Oxyd entsprechend Säureanhydrid. Der Verf.

** Es sind hier die Hydrate der Phosphorsäure, unsere verschiedenen Hydriumphosphate, gemeint. Der Verf.

*** Von einer Lösung der wasserfreien Phosphorsäure kann nicht die Rede sein, da sie sich sofort mit dem Wasser chemisch vereinigt. Der Verf.

„keit, das Eiweiss zu coaguliren; bleibt die Lösung einige Zeit stehen, so „entsteht durch chemische Bindung von Wasser das Hydrat: [3 HO, PO_5], „welches die erwähnte Fähigkeit nicht besitzt. Das gewöhnliche phosphor- „saure Natron der Officinen, welches Silbersalze gelb fällt, ist das dem Hy- „drate: [3 HO, PO_5] entsprechende Natronsalz, ist nämlich: [2 NaO HO, PO_5 „+ 24 aq]* und giebt mit Silbersalzlösung das entsprechende gelbe Silber- „salz: [3 AgO, PO_5]. Durch Glühen des phosphorsauren Natrons wird neben „dem Krystallwasser auch das basische entfernt und es bleibt das dem Hy- „drate: [2 HO, PO_5] entsprechende Salz: [2 NaO, PO_5], welches in Silber- „lösung einen weissen Niederschlag von [2 AgO, PO_5] hervorbringt.

„Hiernach unterscheidet *Graham*: das Phosphorsäureprotohydrat, „das Phosphorsäuredeutohydrat und das Phosphorsäureterhy- „drat und das einbasische, zweibasische und dreibasische phos- „phorsaure Wasser und diesem entsprechende einbasische, zwei- „basische und dreibasische phosphorsaure Salze und meint da- „bei, dass die Säure** in allen diesen Verbindungen dieselbe sei, dass nur der „verschiedene Gehalt an Wasser oder Base überhaupt, weil er stets die Ent- „stehung entsprechender Verbindungen durch Substitution veranlasse, die „Verschiedenheit der Reaction bedinge. Bei dieser Ansicht muss die Frage,*** „weshalb die wasserfreie Säure beim Auflösen in Wasser zuerst nur 1 Aeq. „Wasser bindet, weshalb das zweite Hydrat, das Deuthydrat, selbst in Auf- „lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam sich in das dritte Hy- „drat, das Terhydrat, umwandelt, durch die Neigung oder das Vermögen [1]) „im bestehenden Verbindungszustande zu verharren, beantwortet werden.

„Meistentheils pflegt jedoch die Fähigkeit der Phosphorsäure,[2]) sich bald „mit 1, bald mit 2, bald mit 3 Aeq. Wasser oder einer Base, welche 1 Aeq. „Sauerstoff enthält, zu verbinden, von drei verschiedenen Zuständen der „Phosphorsäure abgeleitet zu werden, und dann unterscheidet man drei iso- „mere und polymere Modificationen der Phosphorsäure: nämlich ${}_a$Phosphor- „säure: [${}_aPO_5$], ${}_b$Phosphorsäure: [${}_bPO_5$], und Phosphorsäure: [${}_cPO_5$].[3])

„Die ${}_a$Phosphorsäure entspricht dem Protohydrat *Graham's*, sie wird

* aq bedeutet: [HO], als Krystallwasser wird es sehr häufig so bezeichnet. Diess ist jedoch durchaus nicht zu billigen. Der Verf.

** Unter Säure ist hier Säureanhydrid zu verstehen. Der Verf.

*** Diese Frage kann überhaupt nur von denjenigen, welche die der atomistischen Theorie, so wie die der Binärtheorie zu Grunde liegende Hypothese nicht für eine Hypothese, sondern für eine Thatsache halten, aufgeworfen werden. Der Verf.

1) Von Neigungen und Vermögen der Atome kann nicht die Rede sein, nur von Eigenschaften derselben. Sehr viel Körper haben die Eigenschaften sich in höherer Temperatur schneller zu vereinigen als in niederer, und bei allen ist eine bestimmte Temperatur unumgänglich nothwendig. Ausserdem giebt es viele Processe, die nur sehr langsam vor sich gehen. Der Verf.

2) Hierunter ist wieder Phosphorsäureanhydrid zu verstehen. Der Verf.

3) Hierzu muss bemerkt werden, dass diese Annahme nicht durch das Geringste gerechtfertigt ist; denn man kennt durchaus keine verschiedenen wasserfreien Phosphorsäuren, keine verschiedenen Phosphorpentoxyde. Es ist auch gar nicht einzusehen, was plötzlich das Atom der wasserfreien Phosphorsäure befähigen soll, sich in dem einen Fall gerade mit 1 Atom Base, im zweiten mit 2 Atomen Base und im dritten mit 3 Atom Base zu vereinigen. Alle diese theoretischen Speculationen sind überflüssig und ganz nutzlos. Der Verf.

„auch Metaphosphorsäure genannt; sie ist eine einbasische Säure, „oder, allgemein ausgesprochen, sie sättigt in den normalen oder neutralen „Salzen eine Menge Base, deren Sauerstoffgehalt $\frac{1}{5}$ von dem ihrigen beträgt; „ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts, die allgemeine For„mel ihrer Salze ist: $[R\,O,\ {}_aP\,O_5]$."*

Einfacher lässt sich diess in folgender Weise ausdrücken: Man nennt die „phosphorsauren Salze neutral oder normal, wenn sie auf 1 Atom Phosphorsäureanhydrid 1 Atom Base enthalten, Salze also, in welchen sich der Sauerstoffgehalt der Base zu dem des Säureanhydrids wie 1:5 verhält. »Die Sättigungscapacität der Säure ist $\frac{1}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts« heisst nichts weiter, als dass in diesen Salzen der Sauerstoff in der Base nur $\frac{1}{5}$ von dem im Säureanhydrid beträgt. — Eigentlich versteht man unter Sättigungscapacität einer Säure ganz allgemein die Zahl, welche die von 100 Th. einer Säure in einer Base vorausgesetzte Quantität Sauerstoff ausdrückt. So ist z. B. 20 die Sättigungscapacität des Schwefelsäureanhydrids; denn 1 Atom Schwefelsäureanhydrid: $[S\,O_3] = 40$ verlangt in den normalen schwefelsauren Salzen 1 Atom Base: $[Me\,O]$; da aber 40 Th. Schwefelsäureanhydrid 8 Th. Sauerstoff in der Base voraussetzen, so setzen 100 Th. Schwefelsäureanhydrid: $\frac{8 \cdot 100}{40} = 20$ Th. Sauerstoff in der Base voraus. — Verwirft man die Binärtheorie der Salze, wie es in diesem Buche geschieht, so kann auch von den Sättigungscapacitäten der Säureanhydride nicht mehr die Rede sein. — Uebrigens muss noch bemerkt werden, dass diese normalen einbasischen Salze, von dem verwerflichen Ausdruck neutral gar nicht zu reden (vergleiche oben Seite 170 Anmerkung), von Manchen einfachsaure phosphorsaure Salze genannt werden.

„Die bPhosphorsäure entspricht dem Deutohydrat, sie wird auch „Paraphosphor- oder Pyrophosphorsäure genannt. Sie ist eine zwei„basische Säure, ihre Sättigungscapacität ist $\frac{2}{5}$ ihres Sauerstoffgehalts; „die allgemeine Formel für ihre Salze ist: $[2\,R\,O,\ P\,O_5]$."

Die Salze dieser Formel werden als normale oder sogenannte neutrale betrachtet, aber dennoch werden sie von Manchen halbsaure phosphorsaure Salze genannt. — Das ihnen entsprechende Hydriumsalz wird in der Regel Hydrat der zweibasischen Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure genannt (abgeleitet von πῦρ, das Feuer; sie wird durch Erhitzen erhalten). Wir nannten das Salz Tetrahydriumphosphat, $H_4\,P_2\,O_7$. Wird in den zweibasischen phosphorsauren Salzen das eine Atom der Base durch Wasser ersetzt, so nehmen sie einen sauern Geschmack an und röthen Lackmuspapier, verhalten sich also wie eine Säure und man nennt die Salze, welchen die Formel: $[R\,O,\ H\,O,\ P\,O_5]$ zukommt, saure zweibasische Salze. — Saure basische Salze!

Hier beginnen in der Nomenclatur Confusionen und Widersprüche in bunter Reihe zu wechseln.

* R bedeutet Radical oder einfach das Metall der Base. Der Verf.

„Die $_c$Phosphorsäure entspricht dem Terhydrat, sie heisst auch „Phosphorsäure oder gewöhnliche Phosphorsäure, weil sie die Säure „der gewöhnlichen phosphorsauren Salze ist, sie ist eine dreibasische „Säure, ihre Sättigungscapacität ist $\frac{3}{5}$ ihres Sauerstoffgehaltes, die allge- „meine Formel für die Salze ist: [3 $R\ O$, $_cP\ O_5$]."

Die Salze, in welchen das $_c$Phosphorsäureanhydrid enthalten sein soll, werden dreibasische phosphorsaure Salze genannt, von Manchen auch drittelsaure phosphorsaure Salze. Wir nannten sie oben Triphosphate: [$Me_3\ P\ O_4$] weil sie 3 Mgte. Metall enthalten.

Da aber einige normale phosphorsaure Salze, welche auch nach ihrer Sättigungscapacität neutral genannt werden müssen, sich gegen geröthetes Lackmus so verhalten, wie die in Wasser löslichen Oxüre, d. h. dasselbe wieder bläuen, so hat man ihnen den Namen basisch dreibasische phosphorsaure Salze gegeben, z. B. basisch dreibasisches phosphorsaures Natron: [3 $Na\ O$, $P\ O_5$]. Wir nennen das Salz: Trinatriumphosphat: $Na_3\ P\ O_4$.

Ist in den löslichen dreibasischen Phosphaten das eine Atom der Basen durch 1 Atom Wasser vertreten, so reagiren dieselben weder auf blaues noch auf rothes Lackmus, und aus diesem Grunde nennt man alle die Phosphate, welchen die Formel: [2 $R\ O$, $H\ O$, $P\ O_5$] entspricht, neutrale dreibasische phosphorsaure Salze, und da die am häufigsten in den Laboratorien vorkommenden Phosphate dieser Formel entsprechen, nennt man sie, um den widersinnigen Namen neutrale dreibasische Salze zu vermeiden, gewöhnliche phosphorsaure Salze, z. B. gewöhnliches phosphorsaures Natron: [2 $Na\ O$, $H\ O$, $P\ O_5$]. Wir nennen es Dinatrium-Hydriumphosphat: $Na_2\ H$, $P\ O_4$.

Sind in den dreibasischen phosphorsauren Salzen 2 Atome der Basen durch 2 Atome Wasser vertreten, so röthen dieselben blaues Lackmus und haben einen sauren Geschmack, man nennt sie daher saure dreibasische phosphorsaure Salze. — Saure dreibasische Salze! Z. B. saures dreibasisches phosphorsaures Natron: [$Na\ O$, 2 $H\ O$, $P\ O_5$]. Wir nennen das Salz Natrium-Dihydriumphosphat.

Man sieht leicht, dass diese widersprechenden Namen nur daraus hervorgehen, dass man auf das in theoretischer Beziehung nichtssagende Verhalten jener Salze zu Lackmus ein besonderes Gewicht legt, und das Wasserstoffoxyd (unser Hydriumoxür), nicht vollständig gleichbedeutend mit einer Base betrachtet, mit einem Wort, dass man den Wasserstoff nicht als ein Metall, sondern als ein Metalloid auffasst.

Es möchte hier überhaupt am Platze sein, auf die Ausdrücke neutrale, saure und basische Salze etwas näher einzugehen. — Früher nannte man Salze neutral, welche blaues Lackmus nicht röthen und geröthetes nicht bläuen. Diejenigen, welche Lackmus röthen, nannte man saure, diejenigen, welche geröthetes Lackmus bläuen, nannte man basische Salze. Nun zeigte sich aber bald, dass nach diesem Verhalten offenbar ganz ähnliche Salze, Salze ganz analoger Formeln in ganz verschiedene Klassen gebracht werden müssten; man sah sich daher veranlasst, für die sogenannten neutralen Salze ein anderes charakteristisches Kennzeichen aufzusuchen. Man nannte nun diejenigen Salze neutral, welche

auf 1 Atom Sauerstoff in der Base 1 Atom Säureanhydrid enthalten. — Die Salze, welche weniger Atome Säureanhydrid enthalten als Atome Sauerstoff in der Base, nannte man basische Salze und die andern, welche mehr Atome Säureanhydrid als Atome Sauerstoff in der Base (Wasser nicht als Base gerechnet) enthalten, nannte man saure Salze.

Nachdem die verschiedenen Phosphate entdeckt waren, war auch diese Eintheilung nicht mehr möglich; man war gezwungen, für jede Säure eine bestimmte Sättigungscapacität festzusetzen und nannte dann die Salze, unbeachtet ihrer sauern, alkalischen oder zufällig neutralen Reaction gegen Lackmus, neutral, sobald dieser Sättigungscapacität genügt ist. Viel besser wäre es gewesen, diesen verwirrenden Ausdruck neutral mit der neuen Auffassung zu beseitigen und durch normal zu ersetzen; allein die Benennung neutral findet gegenwärtig noch allgemein Anwendung. So nimmt man an, dass in den normalen schwefelsauren Salzen auf 1 Atom Sauerstoff in der Base ein Atom Säureanhydrid enthalten sei, z. B. $[K\,O,\ S\,O_3]$, oder man sagt, 1 Atom Schwefelsäureanhydrid setzt in den normalen Salzen 1 Atom Sauerstoff in der Base voraus.

In den normalen Salzen des aPhosphorsäureanhydrids ist auf 1 Atom Säureanhydrid 1 Atom Oxygen in der Base: $[R\,O,\ P\,O_5]$. In den normalen Salzen des bPhosphorsäureanhydrids sind auf 1 Atom Säureanhydrid 2 Atome Oxygen in den Basen: $[2\,R\,O,\ P\,O_5]$ etc.

Die Sulfate, in welchen das eine Mischungsgewicht Metall Hydrium ist, und die daher durch die generelle Polarformel: Me H, S O_4 bezeichnet werden, erhalten als atomistische Formel, da man das Wasseratom als Nebensache betrachtet: $[Me\,O,\ 2\,S\,O_3 + H\,O]$. Diese Salze enthalten also nach den bisher besprochenen Annahmen und Hypothesen auf 1 Atom Sauerstoff in der Base 2 Atome Schwefelsäureanhydrid und werden daher saure schwefelsaure Salze genannt. Die nach der Binärtheorie der Salze als saure bezeichneten Salze sind, ganz allgemein nach unserer Auffassung ausgedrückt, entweder diodige Salze, in welchen 1 Mischungsgewicht Hydrium oder triodige Salze, in welchen 2 Mischungsgewichte Hydrium enthalten sind, z. B. Kalium-Hydriumsulfat: K H, S O_4; saures schwefelsaures Kaliumoxyd: $[K\,O,\ 2\,S\,O_3 + H\,O]$. — Kalium-Dihydriumphosphat: K H_2, P O_4; saures phosphorsaures Kaliumoxyd: $[K\,O,\ 2\,H\,O,\ P\,O_5]$. Die atomistischen Formeln der beiden Salze geben weder deren Charakter, noch lassen sie die Analogie und den Zusammenhang dieses Phosphats mit dem Sulfat, welcher durch die Polarformeln aufs Deutlichste in die Augen fällt, im Geringsten erkennen.

In Betreff der Binärformeln der Salze mag noch erwähnt sein, dass man früher in ihnen der Kürze wegen gewöhnlich die Sauerstoffatome durch Puncte bezeichnete, welche man über das Zeichen des mit ihnen verbundenen Atoms setzte. So erhielt z. B. das Kaliumoxyd — unser Oxür — die Formel: $\dot{K}$, das Schwefelsäureanhydrid: $\dddot{S}$ und das Phosphorsäureanhydrid: $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. Das Kaliumsulfat oder neutrale schwefelsaure Kaliumoxyd wurde bezeichnet durch: $\dot{K}\,\dddot{S}$, das saure schwefelsaure Kaliumoxyd durch: $\dot{K}\,\dddot{S}^2 + \dot{H}$, das einbasische phosphorsaure Kaliumoxyd durch: $\dot{K}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ und das dreibasische phosphorsaure Kaliumoxyd: $\dot{K}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. Ebenso hatte man das Schwefelatom in Verbindungen, in welchen es eine elektronegative Function hat, durch einen Strich, welchen man über das mit ihm verbundene Atom setzte, ausgedrückt, z. B. Schwefelkalium $\overset{\prime}{K}$; Fünffach-Schwefelphosphor: $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{P}$; sulfophosphorsaures Schwefelkalium: $\overset{\prime}{K}\,\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{P}$. Gegen-

wärtig hat man diese Abkürzungen fast gänzlich aufgegeben, und diess besonders deshalb, weil sie in einem grossen Theil der Formeln unstatthaft sind. — Für Mineralien finden sie noch häufig Anwendung.

Phosphortrioxyd: P_2O_3; Phosphorigsäureanhydrid, wasserfreie phosphorige Säure oder auch kurz phosphorige Säure: $[PO_3]$. Wenn man über bis auf 100° erhitzten Phosphor einen Luftstrom leitet, so verbrennt derselbe mit grünem Lichte zu Phosphortrioxyd, dem Analogon des Nitrogentrioxyds. Man bringt den Phosphor in eine an einem Ende in eine Spitze ausgezogene Glasröhre, giebt derselben eine etwas geneigte Lage, wie diess Figur 111 zeigt, erwärmt ungefähr bis zu 100° und lässt nun einen langsam trocknen Luftstrom durch die Röhre streichen.* Das Phosphortrioxyd setzt sich in den kältern Theilen der Röhre als weisses voluminöses Pulver ab.

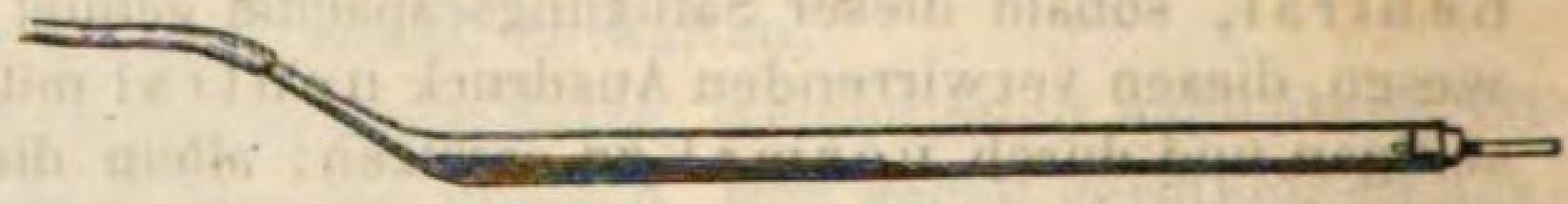


Fig. 111.

Eigenschaften. **Eigenschaften.** Das Phosphortrioxyd ist in höherer Temperatur gasförmig und sublimirbar. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Phosphorpentoxyd. Es enthält auf 2 Mgte. Phosphor 3 Mgte. Oxygen. Nach seinen Analogien mit dem Nitrogentrioxyd und Phosphorpentoxyd geben wir ihm die Formel: P_2O_3. Seine atomistische Formel ist: $[PO_3]$.

Entwickelt man aus einem Fläschchen (Figur 112) Hydriumgas, so brennt dasselbe, wenn man in die Flüssigkeit ein Stückchen Phosphor — die Zündmasse eines Streichhölzchens ist schon hinreichend — gebracht hatte, durch das mit weggeführte Phosphorgas mit grüner ganz charakteristischer Flamme. Es ist wahrscheinlich, dass das Phosphorgas, da dasselbe mit sehr viel Hydriumgas gemengt ist, nicht zu Phosphorpentoxyd, sondern zunächst nur zu Phosphortrioxyd verbrennt, und dass also hierin die Ursache der grünen Flamme liegt. Dieses Verhalten des Phosphors kann als Nachweis des Phosphors bei analytischen Untersuchungen, besonders in Vergiftungsfällen dienen.



Fig. 112.

Mit Wasser vereinigt sich das Phosphortrioxyd unter starker Wärmeentwicklung zu Hydriumphosphit: P_2O_3 u. H_2O giebt $2\,HPO_2$. Der Luft ausgesetzt zerfliesst es unter Wasseranziehung, indem ebenfalls Hydriumphosphit entsteht. Die dabei freiwerdende Wärme wird unter gewissen Bedingungen so intensiv, dass unter Bildung von Hydriumphosphat und Phosphorpentoxyd Entzündung eintritt.

Hydriumphosphit: HPO_2; Phosphorigsäurehydrat, Hydrat der phosphorigen Säure: $[PO_3, HO]$. Die wässrige Lösung des Hydriumphosphits wird durch Eindampfen zersetzt. Es entwickelt sich Hydriumphosphür, dem etwas Dihydriumphosphür beigemengt ist, weshalb das entweichende Gas sich von selbst entzündet, und zurück bleibt Trihydriumphosphat: $4\,HPO_2$ u. $4\,H_2O$ geben H_3P u. $3\,H_3PO_4$.

* Entweder mittels eines Gasometers oder mittels eines sogenannten Aspirators, siehe Luftanalyse.

Ausser durch directe Vereinigung von Phosphortrioxyd und Wasser entsteht das Hydriumphosphit, wenn, wie oben erwähnt, Phosphortrichlorid mit Wasser in Wechselwirkung tritt: $P\,Cl_3$ u. $2\,H_2O$ geben $3\,H\,Cl$ u. $H\,P\,O_2$.— Nach demselben Schema bildet sich auch Hydriumphosphit, wenn man zu unter warmem Wasser sich befindenden geschmolzenen Phosphor Chlorgas treten lässt. Man giebt zu dem Ende Phosphor in einen Cylinder, Figur 113, übergiesst ihn mit warmem Wasser und leitet dazu durch eine Glasröhre, welche so tief in den Cylinder herabreicht, dass dadurch der Phosphor fast berührt wird, Chlorgas. Es bildet sich Phosphortrichlorid, welches sich aber sofort mit dem Wasser in Hydriumchlorür und Hydriumphosphit umsetzt.



Fig. 113.

Phosphite.

Das Hydrium giebt mit den übrigen Oxüren **Phosphite**, denen die generellen Formeln: $MePO_2$ oder: $[MeO, PO]$ entsprechen.

Wird das Eindampfen des Hydriumphosphits bei niederer Temperatur und mit Hülfe des luftverdünnten Raums, d. h. unter der Luftpumpe bewerkstelligt, so werden Krystalle erhalten, die auf 1 Mgt. Phosphor 3 Mgte. Hydrium und 3 Mgte. Oxygen enthalten. Wir betrachten daher diese Verbindung als das Analogon des Trihydriumphosphats, bezeichnen sie durch die Formel: $H_3P\,O_3$ und nennen sie

Trihydriumphosphit: $H_3P\,O_3$. Gegen Wärme verhält sich das Trihydriumphosphit wie das vorige Salz; es zersetzt sich in Trihydriumphosphat und Hydriumphosphür.

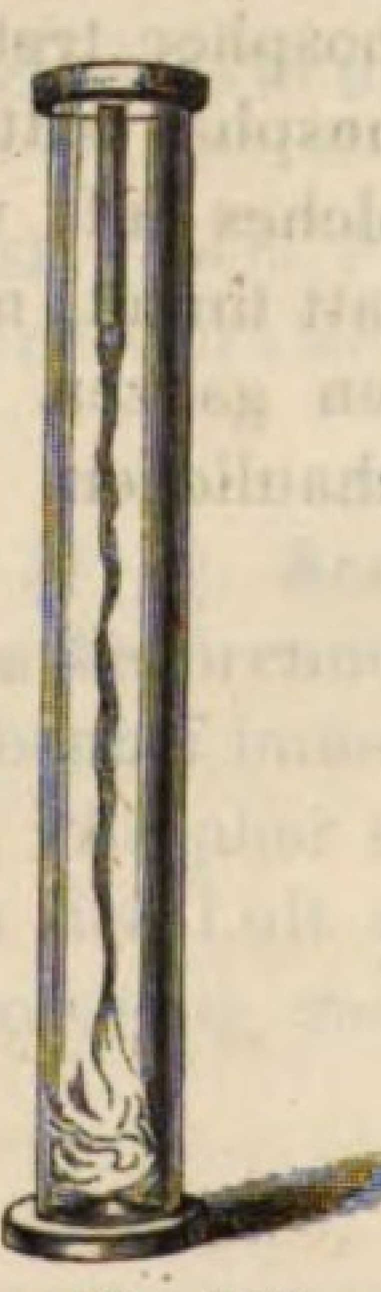
Durch Stoffe, welche leicht Oxygen abgeben, wird das Hydriumphosphit in Hydriumphosphat übergeführt; es kann daher das Hydriumphosphit in vielen Fällen als Reductionsmittel dienen.

Triphosphite.

Wie in dem Trihydriumphosphat, so kann auch in dem Trihydriumphosphit das Hydrium ganz oder nur theilweise durch Metalle vertreten werden, wodurch die **Triphosphite** der generellen Formel: $Me_3P\,O_3$ entstehen. Durch Erhitzen werden sie sämmtlich zersetzt.

Das Rauchen des Phosphors beruht im Wesentlichen auf der Bildung des Hydriumphosphits. Sehr einfach lässt sich die Bildung desselben durch folgende Vorrichtung veranschaulichen. Man befestigt in eine Korkscheibe ein Stück Phosphor und bedeckt damit lose einen Cylinder, Figur 114. An der Oberfläche bildet sich durch das Oxygen und die Feuchtigkeit der Luft Hydriumphosphit, welches als weisser Rauch auf den Boden des Cylinders herabwirbelt.*

(Um auf diese Weise grössere Mengen des Hydriumphosphits darzustellen, giebt man in einen Trichter, welcher in einer Flasche steckt, mehrere am untern Ende theilweise verschlossene Glas-


Fig. 114.

* Im Sommer wird die Phosphorstange leicht so heiss, dass sie sich entzündet. Will man die Bildung des Phosphits auf diese Weise längere Zeit andauern lassen, so muss man den Cylinder an einen kühlen Ort stellen.

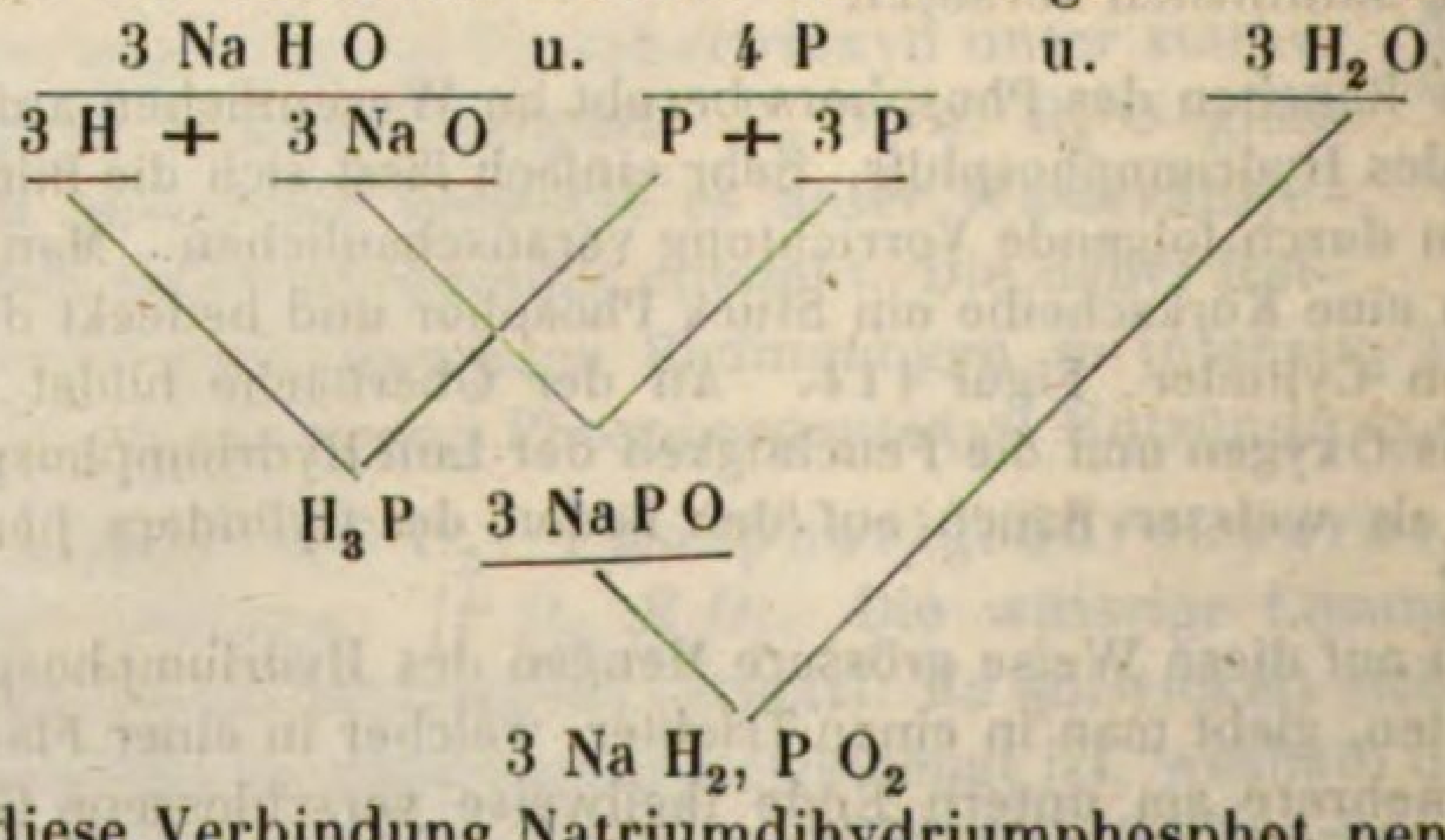
röhren und in jede derselben eine Phosphorstange* und bedeckt das Ganze mit einer oben offenen Glasglocke. Der Phosphor verschwindet nach und nach vollständig, und in der Flasche sammelt sich dickflüssiges Hydriumphosphit an. Diess letztere ist jedoch nicht ganz rein, sondern enthält stets Hydriumphosphat beigemengt, da das Hydriumphosphit, wenn es lange Zeit mit Luft in Berührung ist, durch Oxygenaufnahme in Hydriumphosphat übergeht.

Phosphoroxür: P_2O, ? Phosphormonoxyd. Das Phosphoroxür, das Analogon des Nitrogenoxürs, ist bis jetzt noch nicht in isolirtem Zustand bekannt, wohl aber giebt es eine Reihe von Verbindungen, die sich ebenso durch Vereinigung von Oxüren mit Phosphoroxür, wie die Phosphite und Phosphate durch Vereinigung von Phosphortrioxyd und Phosphorpentoxyd mit Oxüren entstanden denken lassen. Stellen wir das Phosphoroxür mit dem Phosphorpentoxyd und Phosphortrioxyd in eine Reihe:

$$P_2O_5$$
$$P_2O_3$$
$$P_2O$$

so können wir dasselbe eben so gut Phosphormonoxyd nennen.

Lässt man auf die in Wasser löslichen Hydrate, z. B. auf Natriumhydrat, Phosphor einwirken, so findet ganz der analoge Vorgang statt, wie bei der Einwirkung des Schwefels oder des Chlors auf dasselbe Hydrat. Bei der Einwirkung des Chlors auf Natriumhydrat haben wir angenommen, dass zunächst 1 Mgt. Chlor sich mit dem Hydrium des Hydrats vereinigt und dass an die Stelle desselben ein Mgt. Chlor tritt, so dass Hydriumchlorür und Natriumchlorot (Natrium-Chloroxür) aus der Wechselwirkung resultiren:** Na H, O u. 2 Cl geben H Cl u. Na Cl, O. — Ganz analog nehmen wir an, dass der triodige Phosphor zunächst unter Bildung von Hydriumphosphür 3 Mgtn. Natriumhydrat das Hydrium entziehe, worauf an die Stelle derselben 3 Mgte. Phosphor treten, und so 3 Mgte. Natriumphosphot entstehen. Das Natriumphosphat tritt aber wegen des triodigen Charakters des Phosphors nicht als solches auf, sondern vereinigt sich, da bei der Reaction immer Erwärmung statt findet, mit Wasser, wodurch es in Natriumdihydriumphosphot übergeht. Den ganzen Verlauf der Reaction möchte daher folgendes Schema veranschaulichen.



Wir werden diese Verbindung Natriumdihydriumphosphot nennen.

* Würde man die Phosphorstangen ohne Weiteres in den Trichter legen, so würde unfehlbar Entzündung eintreten.

** Dass das Hydriumchlorür mit einem zweiten Mischungsgewicht Natriumhydrat sich in Natriumchlorür und Hydriumoxür umsetzt, bleibt für diese Betrachtung gleichgültig.

Trihydriumphosphot: H_3PO_2; Hydrat der unterphosphorigen Säure: [*PO* + 3 *HO*]. Dieses Phosphot wird am einfachsten durch Umsetzung des Bariumdihydriumphosphots, welches ganz auf dieselbe Weise wie das Natriumsalz dargestellt wird, mit Hydriumsulfat erhalten; es bildet sich unlösliches Bariumsulfat und das leicht lösliche Hydriumphosphot:

$2\,BaH_2,\ PO_2$ u. H_2SO_4 geben Ba_2SO_4 u. $2\,H_3PO_2$.

Die so erhaltene Lösung lässt sich bis auf eine gewisse Concentration unverändert eindampfen; beim weitern Eindampfen durch Wärme beginnt sich jedoch unter Entwicklung von Hydriumphosphür das Salz zu zersetzen. — Wird die Verdunstung im luftleeren Raume bewirkt, so hinterbleibt eine saure syrupartige Masse, welche beim Erwärmen geradeauf in Hydriumphosphür und Trihydriumphosphat zerfällt: $2\,H_3PO_2$ geben H_3PO_4 u. H_3P.

Das Hydriumphosphot ist eines der energischsten Reductionsmittel. Es scheidet Kupfer als Metall aus seinen Salzlösungen ab und bildet mit Hydriumsulfat Wasser und Schwefeldioxyd, welches theilweise unter Bildung von Hydriumphosphat zu Schwefel reducirt wird.*

In dem Trihydriumphosphot kann das Hydrium ganz oder theilweise, wie wir diess bei den Phosphiten und Phosphaten sahen, durch andere Metalle vertreten werden, wodurch Salze entstehen, welchen die generelle Formel: Me_3PO_2 entspricht, und die wir nach ihrer Stellung zu den Phosphaten und Phosphiten Phosphote nennen. Phosphote.

Phosphate Me_3PO_4 — $MePO_3$
Phosphite Me_3PO_3 — $MePO_2$
Phosphote Me_3PO_2 — $MePO$

Die Phosphote der Formel: $MeH_2,\ PO_2$ geben beim Erhitzen Hydriumphosphür und hinterlassen Tetraphosphate: $4\,MeH_2PO_2$ geben $Me_4P_2O_7$ u. H_2O u. $2\,H_3P$.

Die löslichen Phosphote haben dieselbe reducirende Eigenschaft wie das Hydriumphosphot.

Die atomistische Formel des Natrium-Dihydriumphosphots ist: [*NaO, PO* + 2 *HO*]; es wird, indem man auf die 2 Atome Wasser keine Rücksicht nimmt, unterphosphorigsaures Natriumoxyd genannt.

Tetraphosphoroxür: P_4O; Rothes Phosphoroxyd: [P_2O]. Beim Verbrennen des Phosphors an der Luft, so wie besonders beim Verbrennen des Phosphors unter Wasser (Seite 252 Figur 108), bildet sich nebenbei immer ein rother amorpher Körper, welcher auf 1 Mgt. Oxygen 4 Mgte. Phosphor zu enthalten scheint. Das Oxyd oxydirt sich beim Erwärmen an der Luft zu Pentoxyd; hat stark reducirende Eigenschaften, ist aber gegenwärtig noch ohne jedes Interesse.

β. Schwefel und Phosphor.

Schwefel und Phosphor können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Ist auf 2 Mgte. Phosphor mehr als 1 Mgt. Schwefel vorhanden, so treten, wenn die Temperatur über 100 Grad gesteigert wird,

* Auch Phosphor scheidet viele Metalle aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze aus.

äusserst gefährliche Explosionen ein. (Die Ursache derselben werden wir weiter unten besprechen). Es wurde deshalb vorgeschrieben, die Vereinigung der beiden Stoffe stets unter Wasser zu bewerkstelligen; allein auch hierbei kommen zuweilen, wenn man das Gefäss direct durch eine Flamme erhitzt, Explosionen vor; es ist daher anzurathen, das Gefäss nur durch ein Wasserbad und nicht über 60⁰ zu erwärmen.

Wird auf diese Weise der Schwefel und Phosphor in einem Verhältniss zusammengeschmolzen, dass auf 1 Mgt. Schwefel mehr als 4 Mgte. Phosphor kommen, so entsteht eine flüssige Verbindung, welche auf 4 Mgte. Phosphor 1 Mgt. Schwefel enthält, und die wir daher Tetraphosphorsulfür nennen. Der übrige Phosphor löst sich in dem Sulfür auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen Krystallen aus. — Schmilzt man dagegen unter obiger Vorsicht Phosphor mit so viel Schwefel zusammen, dass auf 2 Mgte. Phosphor mehr als 1 Mgt. Schwefel kommt, so bildet sich eine hellgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten Krystalle abscheiden, welche auf 1 Mgt. Phosphor 6 Mgte. Schwefel enthalten. Wir nennen diese Verbindung Phosphorhexasulfat. — Die Flüssigkeit selbst enthält auf 2 Mgte. Phosphor 1 Mgt. Schwefel — wir nennen daher diese Verbindung Phosphorsulfür oder Phosphormonosulfid.

Tetraphosphorsulfür: P_4S; Phosphorsulfuret: $[P_2S]$. Wird durch Vereinigung von 4 Mgtn. Phosphor und 1 Mgt. Schwefel unter Wasser im Wasserbad bei einer Temperatur von 60^0 erhalten.

Bei gewöhnlicher Temperatur farblose Flüssigkeit, unter 0^0 krystallinisch. Bei Luftabschluss unzersetzt destillirbar, raucht an der Luft unter Bildung von Hydriumphosphit. Sehr leicht entzündlich.

Ausserdem existirt noch ein Tetraphosphorsulfür als rothe amorphe Masse, die sich ebenfalls an der Luft leicht entzündet. Das rothe Tetraphosphorsulfür geht durch Destillation in einer oxygenfreien Atmosphäre in das flüssige Sulfür über. Ueber seine Entstehung wird bei der folgenden Verbindung die Rede sein.

Phosphorsulfür oder **Phosphormonosulfid:** P_2S; Sulfounterphosphorigsäureanhydrid, unterphosphoriges Sulfid: $[PS]$. Dieser Körper ist das Analogon des noch nicht für sich bekannten Phosphoroxürs. Er wird wie die vorige Verbindung durch Zusammenschmelzen von 2 Mgtn. Phosphor und 1 Mgt. Schwefel erhalten.

Das Phosphorsulfür ist eine hellgelbe Flüssigkeit, raucht an der Luft, kann unter Luftabschluss unverändert destillirt werden, wird bei starkem Abkühlen krystallinisch und ist sehr leicht entzündlich. — Durch die wässrigen Lösungen der Oxüre und Sulfüre wird die Verbindung zersetzt. Mit gewissen trocknen Sulfüren bildet es die den Phosphaten analogen Sulfophosphote.

Am leichtesten lässt sich das Mangansulfophosphot erhalten. Zunächst stellt man sich reines Mangansulfür dar und erwärmt dieses unter gewissen Cautelen mit Phosphorsulfür: Mn_2S u. P_2S giebt $2\,Mn\,P,\,S$.

Wird das Mangansulfophosphot mit Hydriumchlorür behandelt, so bildet sich unter Entwicklung von Hydriumsulfür, Manganchlorür, und Phosphor—

sulfür scheidet sich als unlösliche amorphe Masse in der rothen Modification ab.

Die rothe Modification des Phosphorsulfürs ist geschmack- und geruchlos. Bei Ausschluss von Oxygen der Destillaton unterworfen, geht sie in das durchsichtige Sulfür über. An der Luft erhitzt, entzündet sie sich bei etwa 100°.

Die Sulfophosphote sind die Analoga der Phosphote. Wir geben ihnen die generelle Formel: Me P, S. — Ihre atomistische Formel ist: [*MeS*, *PS*], und sie werden darnach sulfhypophosphorigsaure Salze genannt. Sulfo-phosphote.

Wird Natriumcarbonat bei 100° mit Phosphorsulfür behandelt, so entsteht neben andern Producten Natriumsulfophosphit und das oben erwähnte rothe Tetraphosphorsulfür. Wird die Masse mit Wasser behandelt, so löst sich ersteres auf und letzteres bleibt zurück.

Die dem Phosphortrioxyd und -pentoxyd analogen Schwefelverbindungen des Phosphors lassen sich nicht durch directes Zusammenschmelzen des Phosphors und Schwefels nach den erforderlichen Mischungsgewichten erhalten; denn es bildet sich dabei, wie oben schon erwähnt wurde, stets flüssiges Phosphorsulfür; aus welchem beim Erkalten Phosphorhexasulfid herauskrystallisirt.

Phosphorhexasulfid: PS_6; Phosphorhexasulfuret. Die Krystalle des Phosphorhexasulfids sind denen des aus Schwefelkohlenstoff krystallisirten Schwefels in hohem Grade ähnlich. Sie sind luftbeständig, beim Erhitzen an der Luft verbrennen sie mit weissgelber Flamme, bei Luftabschluss destillirbar.

Wird das Phosphorhexasulfid mit Phosphorsulfür gemengt bis über 100° erhitzt, so tritt die oben erwähnte gefährliche Explosion ein. Das Hexasulfid giebt an das Sulfür Schwefel ab, und durch die Vereinigung desselben mit dem Sulfür wird so viel Wärme frei, dass das entstehende Phosphortrisulfid oder -pentasulfid — je nach dem Verhältniss der vorhandenen Mengen von Sulfid und Sulfür — momentan in Gas verwandelt wird, welches dann auf Kosten des Oxygens der Luft zu Schwefeldioxyd und Phosphorpentoxyd verbrennt.

Könnte man Phosphor mit flüssigem Oxygen mischen, so würde beim Erwärmen derselbe Vorgang stattfinden. Das Oxygen würde sich unter diesen Umständen ebenfalls momentan mit dem Phosphor vereinigen. Wie der Phosphor hier mit dem Oxygen verbrennen würde, so müssen wir uns vorstellen, dass das Phosphorsulfür durch den Schwefel des mit ihm vermengten Hexasulfids verbrannt wird.

Da sich beim Zusammenschmelzen von Phosphor mit überschüssigem Schwefel immer ein Gemenge von Phosphorsulfür und Phosphorhexasulfid bildet (wenn nicht etwa so viel Schwefel angewandt wird, dass nur Hexasulfid entstehen kann), so sind dadurch die beim Erhitzen auftretenden Explosionen vollkommen erklärt.

Lässt man dagegen auf die rothe Modification des Phosphorsulfürs Schwefel einwirken, so geht die Vereinigung ohne alle Explosion vor sich, und es entsteht, je nach dem Verhältniss der angewandten Mengen, Trisulfid oder Pentasulfid.

Phosphortrisulfid: P_2S_3; Phosphoriges Sulfid, Phosphorsupersulfür: [$P\,S_3$]. Entsteht beim Erwärmen von 1 Mgt. rothem Phosphorsulfür mit 2 Mgtn. Schwefel unter starker Wärmeentwicklung. — Es ist eine blass citronengelbe, krystallinische, schmelzbare und sublimirbare Masse.

Ausserdem kann dieses Sulfid noch durch Wechselwirkung von Hydriumsulfür und Phosphortrichlorid erhalten werden:

$$3\ H_2S \text{ u. } 2\ P\,Cl_3 \text{ geben } 6\ H\,Cl \text{ u. } P_2S_3.$$

Den dem Trisulfid entsprechenden Salzen kommt meistens die generelle Formel: $Me_4\,P_2\,S_5$ zu, weshalb wir sie Tetrasulfophosphite nennen. Die atomistische Formel ist: [$2\,Me\,S,\ P\,S_3$]. Sie heissen darnach zweibasische sulfophosphorigsaure Salze.

Phosphorpentasulfid: P_2S_5; Sulfophosphorsäure, Phosphorsupersulfid: [$P\,S_5$]. Wird durch Erhitzen des rothen Phosphorsulfürs mit 4 Mgtn. Schwefel erhalten. — Das Phosphorpentasulfid ist blassgelb, krystallinisch, schmelzbar, sublimirbar. — An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blasser Flamme.

Mit den Sulfüren giebt das Phosphorpentasulfid Sulfophosphate von der generellen Formel: $Me_4\,P_2\,S_7$. — Wir nennen sie Tetrasulfophosphate. Ihre atomistische Formel ist: [$2\,Me\,S,\ P\,S_5$], nach welcher sie zweibasische sulfophosphorsaure Salze genannt werden müssen. — Monosulfophosphate und Trisulfophosphate sind noch nicht bekannt.

Zur Vergleichung lassen wir die Verbindungen des Oxygens und Schwefels mit dem Phosphor, so wie die ihnen entsprechenden Salze in folgender Zusammenstellung folgen.

1) P_4O: Tetraphosphoroxür; rothes Phosphoroxyd [P_2O].
 P_4S: Tetraphosphorsulfür; Phosphorsulfuret [P_2S].

2) P_2O: Phosphoroxür oder Phosphormonoxyd; hypophosphorige Säure [$P\,O$], noch nicht für sich bekannt.
 $Me\,P\,O$: Monophosphote; unterphosphorigsaure Salze [$Me\,O,\ P\,O$].
 $Me_3P\,O_2$: Triphosphote; dreibasische unterphosphorigsaure Salze [$3\,Me\,O,\ P\,O$].
 P_2S: Phosphorsulfür; hyposulfophosphorige Säure [$P\,S$].
 $Me\,P\,S$: Monosulfophosphote; hyposulfophosphorigsaure Salze.
 $Me_3P\,S_2$: — noch nicht bekannt.

3) P_2O_3: Phosphortrioxyd; phosphorige Säure [$P\,O_3$].
 $Me\,P\,O_2$: Monophosphite; phosphorigsaure Salze [$Me\,O,\ P\,O_3$].
 $Me_3P\,O_3$: Triphosphite; dreibasische phosphorigsaure Salze [$3\,Me\,O,\ P\,O_3$].
 P_2S_3: Phosphortrisulfid; sulfophosphorige Säure [$P\,S_3$]. Diesem entsprechend sind bis jetzt nur die Tetrasulfophosphite: $Me_4P_2S_5$ bekannt. Ihre atomistische Formel ist: [$2\,Me\,O,\ P\,S_3$]. Nach dieser müssen sie zweibasische sulfophosphorigsaure Salze genannt werden.

4) P_2O_5: Phosphorpentoxyd; Phosphorsäureanhydrid [$P\,O_5$].
 $Me\,P\,O_3$: Monophosphate; einbasische phosphorsaure Salze [$Me\,O,\ P\,O_5$].

Me_3PO_4: Triphosphate; dreibasische phosphorsaure Salze: [3 *Me O, P O*$_5$].

$Me_4P_2O_7$: Tetraphosphate; zweibasische phosphorsaure Salze: [2 *Me O, P O*$_5$].

P_2S_5, Phosphorpentasulfid; Sulfophosphorsäure [*P S*$_5$].

Diesem Sulfid entsprechend, sind nur die Tentrasulfophosphate: $Me_4P_2S_7$ bekannt. Ihre atomistische Formel ist: [2 *Me S, P S*$_5$], und sie werden danach zweibasische sulfophosphorsaure Salze genannt.

Das Verhalten des Phosphors zu Selen und Tellur ist noch nicht erforscht.

Phosphor und Nitrogen.

Ueber das Verhalten dieser beiden Elemente ist sehr wenig bekannt.

Durch Wechselwirkung von Phosphortrichlorid mit Hydriumnitrür in der Hitze soll nach dem Schema: 2 P Cl_3 u. 2 H_3N giebt 6 H Cl u. P u. P N_2 Hydriumchlorür und Phosphornitrür erhalten werden. — Durch Wechselwirkung von 1 Mgt. Phosphorpentachlorid und 2 Mgtn. Hydriumnitrür soll dagegen eine Verbindung erhalten werden können, welche auf 1 Mgt. Phosphor 1 Mgt. Hydrium und 2 Mgte. Nitrogen enthält. Ihre Formel ist: H P N_2. — Ihre Entstehung erklärt folgendes Schema: P Cl_5 u. 2 H_3N giebt 5 H Cl u. H P N_2.

Arsen.

Mgt: 75 = As; Atgt: 75 = [*As*].

Gasdichte im isolirten Zustand: 150; — theoretische Gasdichte in seinen Verbindungen: 75.

Syn. **Arsenic, Arsenik, Cobaltum.**

Das Arsen nimmt in der Gruppe der Triode dieselbe Stellung ein, wie das Selen und Brom in der Gruppe der Diode und Monode.

Vorkommen und Gewinnung. Das Arsen wird in der Natur im isolirten Zustande als sogenannter gediegener Arsenik gefunden. Weit häufiger ist jedoch sein Vorkommen in Verbindung mit Metallen oder mit Metallen und Schwefel zugleich. Seltener sind die Verbindungen des Arsens mit Oxygen und Metallen, die Arsenate, so wie die Schwefelverbindungen und Sulfosalze.

Das Arsen tritt sehr häufig, obwohl nur in sehr geringer Menge, als Begleiter des Schwefels auf, und geht dann häufig auch in die mittels solchen Schwefels bereiteten Präparate über.

Das Arsen wird im Grossen durch Sublimation des Arsenikkieses — ein Mineral, welches neben Arsen Schwefel und Eisen enthält — gewonnen. Das Arsen sublimirt und das Schwefeleisen bleibt zurück.

Geschichte. Das Arsen ist schon sehr lange bekannt. *Brandt* stellte 1733 zuerst genauere Versuche über das chemische Verhalten des Arsens an.

Das Arsen ist das vollkommenste Analogon des Phosphors und lässt sich sogar im isolirten Zustand, wenn auch nicht gerade mit dem durchsichtigen, so doch mit dem rothen amorphen Phosphor vergleichen.

Physik. Eigenschaften.

Physik. Eigenschaften. Das reine Arsen ist dunkel stahlgrau, von vollkommen metallischem Glanz und blättrig krystallinischem Gefüge. Specifisches Gewicht 5,63; sehr spröde. Verliert an der Luft seinen Glanz und wird dunkler. — Beim Erhitzen bis zur Rothgluth geht es in Gas über, ohne vorher zu schmelzen. Die Gasdichte ist 150. — Durch den Versuch wurde sie als 150,01 (auf Luft = 1 bezogen als 10,367) gefunden. Weiter unten werden wir zeigen, dass in den Verbindungen die Gasdichte des Arsens als 75, also mit seinem Mischungsgewicht übereinstimmend, angenommen werden muss. Es entspricht daher auch hier, wie beim Phosphor, 1 Mischungsgewicht genau $\frac{1}{2}$ Volum des isolirten Gases. — Das Arsengas liefert bei seiner Condensation rhomboëdrische glänzende Krystalle.

Im Kleinen kann man die Sublimation des Arsens auf folgende Weise bewerkstelligen. Man bringt in ein am einen Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen, Figur 115, etwas Arsen und erhitzt dasselbe über einer gewöhnlichen Lampe. Das Arsen verflüchtigt sich und setzt sich nach und nach dicht über der erhitzten Stelle als glänzender Spiegel ab. Beim Zerschlagen des Röhrchens zeigt sich die krystallinische Beschaffenheit des Sublimats.

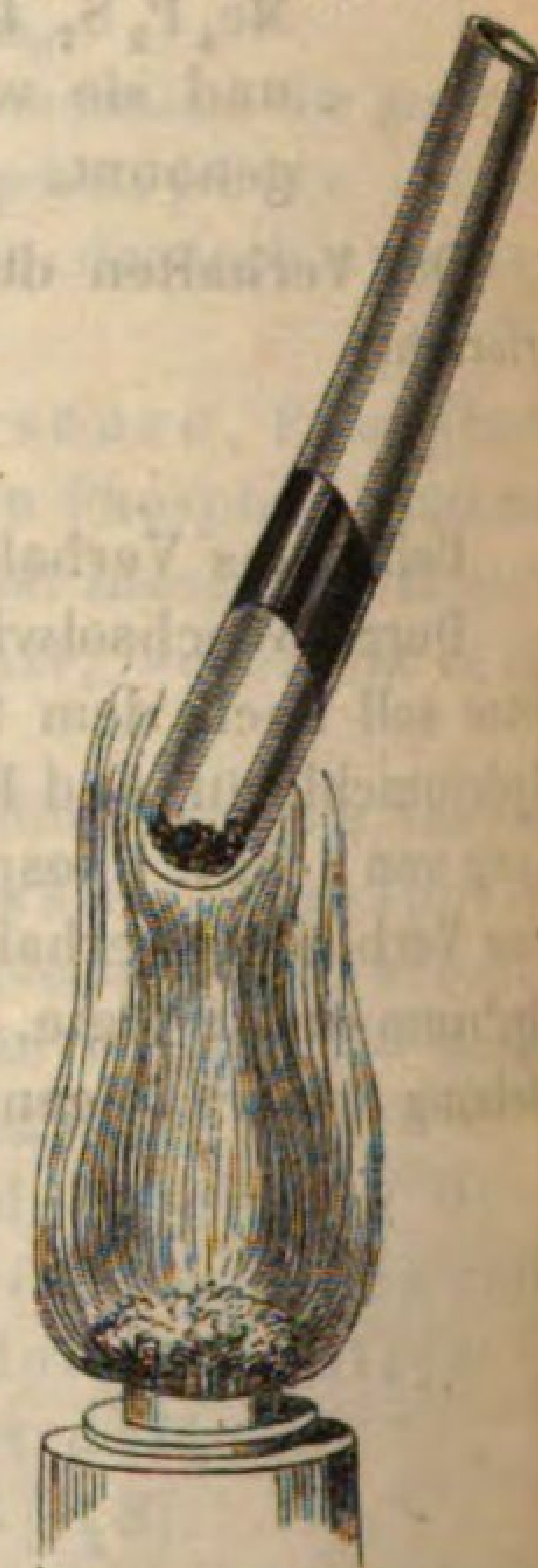


Fig. 115.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Mit Chlor vereinigt sich das Arsen direct. Wird es an der Luft erhitzt, so entweicht ein brauner Rauch, welcher täuschend nach Knoblauch riecht. Der Rauch besteht grösstentheils aus verflüchtigtem und wieder condensirtem Arsen, dem durch die gleichzeitige Oxydation entstandenes Arsentrioxyd beigemengt ist. Der Geruch nach Knoblauch ist aber weder dem Arsen noch dem Arsentrioxyd eigen, sondern wahrscheinlich einer gleichzeitig entstehenden ebenfalls flüchtigen niedreren Oxydationsstufe des Arsens. — An feuchter Luft, besonders in Pulverform, oxydirt sich das Arsen nach und nach zu Arsentrioxyd, dem als arsenige Säure allgemein bekannten energischen Gifte. Schneller schreitet die Oxydation vor sich, wenn mit Wasser befeuchtetes Arsenpulver der Luft dargeboten wird (Fliegengift, Fliegenstein).

A. Arsen und die elektropositiven Elemente.

Gegen elektropositive Elemente verhält sich das Arsen wie der Schwefel; und die meisten Metalle verbrennen im Arsengas wie im Schwefelgas. — Wir werden hier nur auf die Verbindungen des Hydriums mit dem Arsen näher eingehen.

Hydriumarsenür: H_3As; Arsenwasserstoff: [H_3As]. Man erhält diesen Körper, wenn man in einem Gasentwicklungs-Apparat, durch Zusammenschmelzen von 3 Mgtn. Zink und 1 Mgt. Arsen erhaltenes, Zinkarsenür mit verdünntem Hydriumsulfat behandelt. Es bildet sich Zinksulfat, und Hydriumarsenür entweicht als farbloses Gas:

$2\,Zn_3As$ u. $3\,H_2SO_4$ geben $3\,Zn_2SO_4$ u. $2\,H_3As$.

Ausserdem entsteht es, wenn Hydrium *in statu nascendi* auf Arsentrioxyd einwirkt.

Eigenschaften. Das Hydriumarsenür ist ein farbloses Gas. Wird es durch bis auf — 40° abgekühlte Röhren geleitet, so condensirt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit. — Die Dichte des Gases ist 39. Durch den Versuch wurde sie als 38,9 (auf atmosphärische Luft = 1 bezogen als 2,695) gefunden. — Durch Erhitzen wird das Gas sehr leicht in seine Bestandtheile zersetzt, und dabei wird aus 1 Vol. Gas $1\frac{1}{2}$ Volum Hydrium erhalten. In 2 Vol. Hydriumarsenürgas ist daher auf 3 Mgte. Hydrium 1 Mgt. Arsen enthalten, und da wir in demselben nach seiner Analogie mit dem Hydriumnitrür dieselben Condensationsverhältnisse annehmen müssen, so folgt daraus, dass dem Arsengas in seinen Verbindungen die Dichte 75 zukommt; denn $\frac{3 + 75}{2} = 39$. Das Mischungsgewicht des Hydriumarsenürs: H_3As entspricht daher, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases. Eigenschaften.

Das Hydriumarsenür riecht sehr widrig, und tödtet Thiere sogleich. Auch mit viel Luft gemengt erregt es Uebelkeit, Erbrechen, Schwindel und Beklemmung und ist überhaupt äusserst giftig. *Gehlen* und *Bullacke* starben in Folge des Einathmens dieses Gases. Entdeckt wurde es von *Scheele*. — Durch Hitze wird das Gas, wie oben schon bemerkt, in seine Bestandtheile zerlegt. Von Wasser wird es nur in geringer Menge aufgenommen, und die Lösung zeigt dann noch einen Theil der Eigenschaften des Gases.

Mit Oxygengas gemengt und erhitzt verpufft es heftig. Ist nur wenig Oxygen vorhanden, so scheidet sich ein Theil des Arsens als solches ab. — Jede Blase Chlorgas, die man zu über Wasser aufgefangenem Hydriumarsenür treten lässt, erzeugt unter Entflammung Hydriumchlorür und einen braunen Rauch von Arsen. Lässt man dagegen zu Chlorgas Hydriumarsenür treten, so bildet sich Hydriumchlorür und Arsentrichlorid, welches sich aber mit Wasser sogleich in Arsentrioxyd und Hydriumchlorür umsetzt.

Auf die Bildung des Hydriumarsenürs und die Zersetzung desselben in der Hitze gründet sich eine ausgezeichnete Methode zum Nachweis des Arsens, wenn dasselbe mit Oxygen oder Chlor verbunden ist. — Es dient hierzu der Figur 116 abgebildete Apparat. Das Fläschchen enthält arsenfreies Zink, welches mit Wasser übergossen ist. Zur Verdrängung der in dem Apparat enthaltenen atmosphärischen Luft entwickelt man zunächst durch Zugabe von reinem Hydriumsulfat Hydriumgas. Dieses entweicht durch die rechtwinklig umgebogene Glasröhre, welche in eine Kugel aufgeblasen sein kann, die etwas Baumwolle enthält.* Von hier aus streicht das Gas zum völligen Trocknen durch eine Chlorcalciumröhre

* Diese Röhre sei nicht zu eng, damit sich in derselben die mit übergerissenen Wassertröpfchen nicht zu einer Wassersäule ansammeln, wodurch eine stossweis brennende Flamme erhalten würde.

und entweicht aus einer mit der Chlorcalciumröhre durch Kautschuck verbundenen in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre. — Kann man annehmen, dass

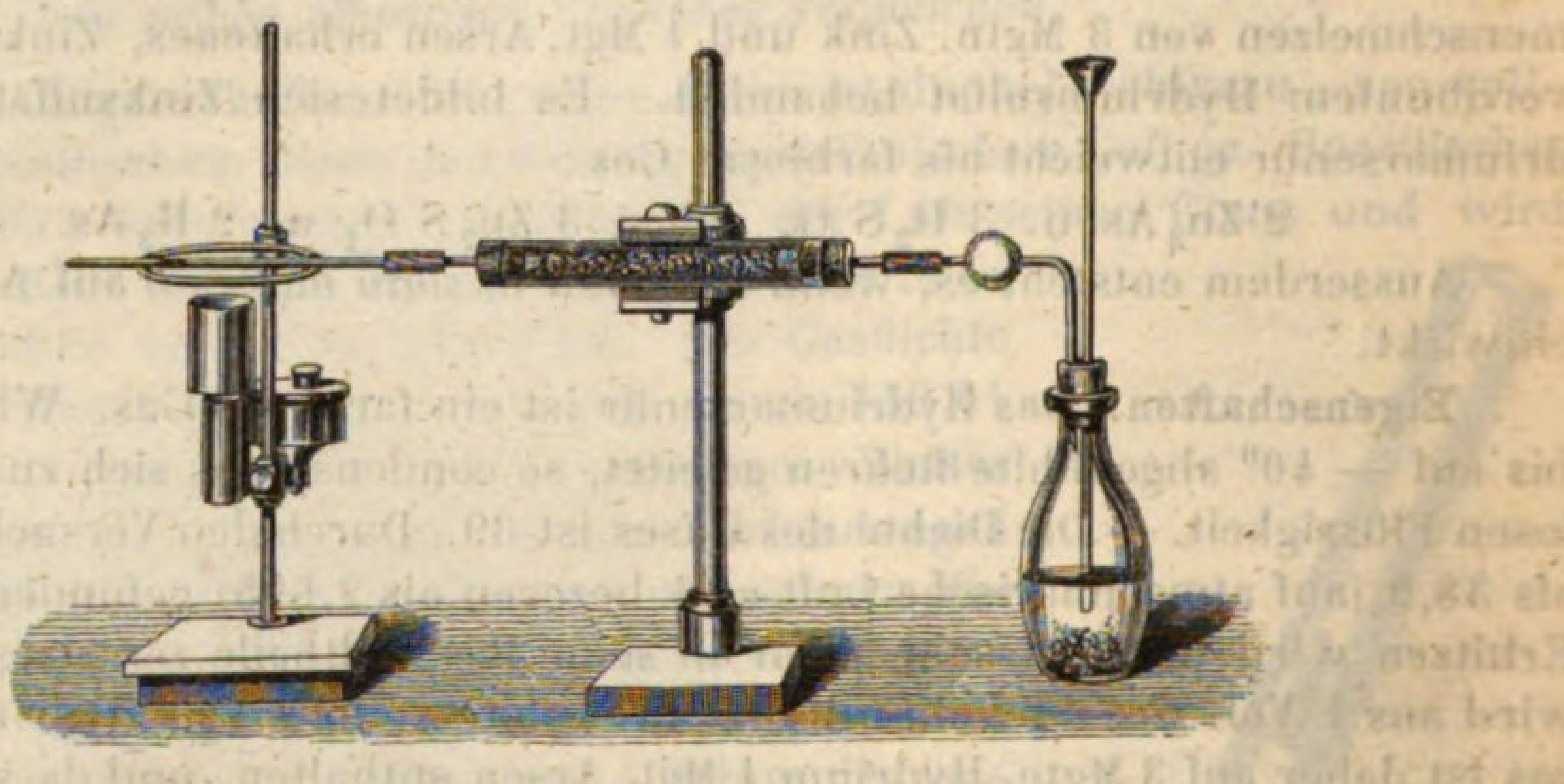


Fig. 116.

alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, so entzündet man das ausströmende Hydriumgas.

Giesst man nun durch die Trichterröhre etwas Arsentrioxyd, oder, was dasselbe ist, etwas Chlorarsen, da sich dasselbe mit dem Wasser sogleich in Arsentrioxyd und Hydriumchlorür umsetzt, in die Entwicklungsflasche, so nimmt die früher fast unsichtbare Hydriumflamme schon nach einigen Secunden durch das nun beigemengte Hydriumarsenür einen blauen Schein an, und das durch die Verbrennung entstehende Arsentrioxyd giebt sich als weisser Rauch zu erkennen. — Die Bildung des Hydriumarsenürs durch die Einwirkung des sich *in statu nascendi* befindlichen Hydriums auf das Arsentrioxyd erhellt aus folgendem Schema: As_2O_3 u. 12 H geben 3 H_2O u. 2 H_3As.

Erhitzt man die Ausströmungsröhre des Gases an einer Stelle, wie diess die Figur zeigt, bis zum Glühen, so wird dadurch das Hydriumarsenür zersetzt und das gasförmige Arsen setzt sich dicht hinter der erhitzten Stelle als metallisch glänzender Spiegel — Arsenspiegel — ab. In demselben Maasse, als sich das Arsen als Spiegel ansetzt, vermindert sich die blaue Farbe und der weisse Rauch der Flamme.

Bringt man in die Flamme, nachdem das Erhitzen der Ausströmungsröhre unterbrochen ist, einen kalten Körper, so bildet sich unter gewissen Umständen an demselben ein schwarzer metallisch glänzender Fleck von Arsen. Im Innern der Flamme findet nämlich nahezu derselbe Vorgang statt, wie in der erhitzten Glasröhre. Es stelle Figur 117 die Ausströmungsöffnung und die Flamme schematisch gezeichnet, vor. In der Zone *bb* ist das ausströmende Gas schon mit Luft gemengt und in Verbrennung begriffen, es bildet sich hier Hydriumoxür und Arsentrioxyd. In der Grenzzone zwischen *bb* und *cc* findet

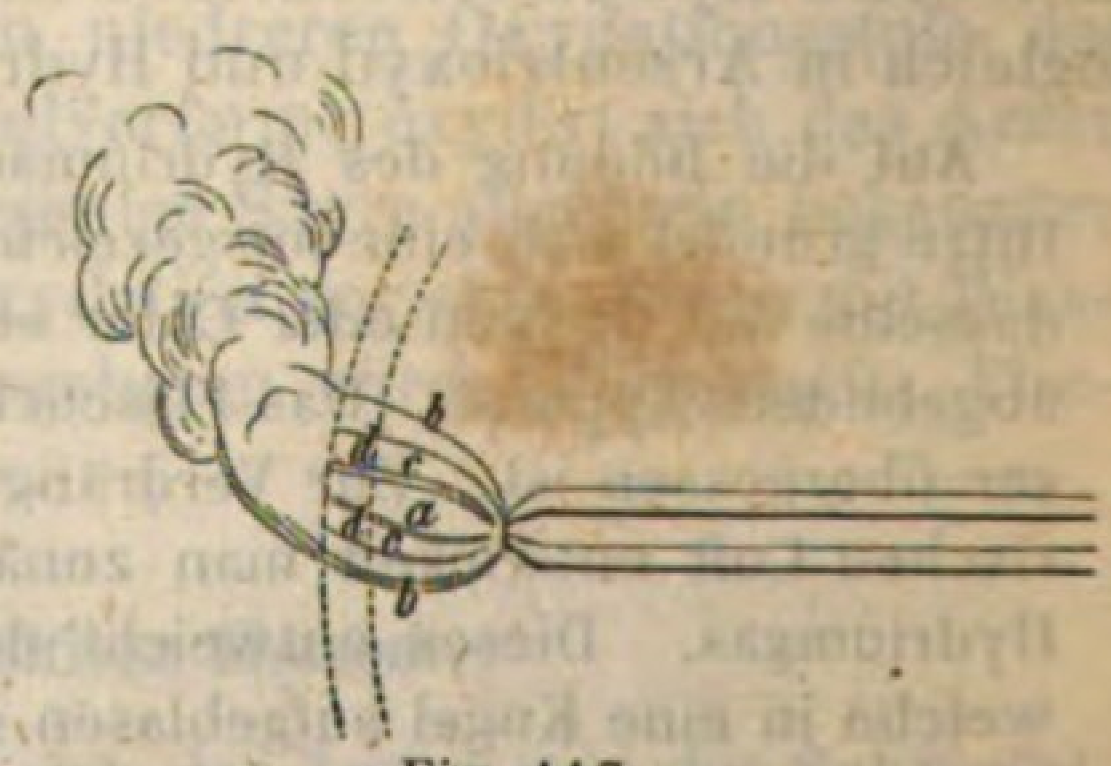


Fig. 117.

unter Bildung von Hydriumoxür Ausscheidung von Arsen statt, weil hier zur vollständigen Oxydation nicht hinreichend Oxygen vorhanden ist. In der Zone *cc* befindet sich Arsengas und Hydriumgas, indem hier durch die Verbrennungs-

hitze in der Zone *bb* das noch nicht mit Oxygen gemengte Hydriumarsenür zersetzt wird, und nur im Kern *a*, wo die Erhitzung noch nicht so weit gediehen ist, wird sich unverändertes Hydriumarsenür befinden. Bringt man daher in die Stelle *dd* der Flamme einen kalten Körper, wozu sich glasirtes Porzellan am besten eignet, so condensirt sich an demselben zwischen *dd* das Arsengas zu einem glänzenden Arsenspiegel. — Würde man die Porzellanfläche weiter von der Ausströmungsöffnung entfernt anbringen, so würde entweder gar kein Spiegel, oder nur ein sehr unvollkommener entstehen, da dort die Gase schon zu sehr mit Luft vermengt sind und vollkommene Verbrennung stattfindet.

Schon die geringsten Mengen Arsentrioxyd, welche man in die Flasche giebt, sind hinreichend, sowohl in der Röhre als am Porzellan eine grosse Anzahl von Arsenspiegeln zu erzeugen. Auf dieser Methode beruht der Nachweis des Arsens, wenn es sich um Vergiftung durch Arsentrioxyd (arseniger Säure) handelt. Die Figur 116 abgebildete Vorrichtung heisst nach dem Erfinder dieser ganz ausgezeichneten Methode der »Marsh'sche Apparat«. In einer Leiche, die 8 Jahre begraben war, wurde auf diese Weise das Arsen noch mit der grössten Sicherheit nachgewiesen.

Leitet man das Hydriumarsenür durch die Lösungen mancher Salze, so scheiden sich unter Bildung der entsprechenden Hydriumsalze unlösliche Arsenüre ab. Kupfersulfatlösung giebt mit Hydriumarsenür Hydriumsulfat und Kupferarsenür: Arsenüre.

$$3\ Cu_2SO_4\ \text{u.}\ 2\ H_3As\ \text{giebt}\ 3\ H_2SO_4\ \text{u.}\ 2\ Cu_3As.$$

Mit manchen andern giebt es dagegen Hydriumsalze neben Arsentrioxyd und Metall; diess ist z. B. der Fall, wenn das Hydriumarsenür durch Silbernitratlösung geleitet wird: $12\ AgNO_3$ u. $2\ H_3As$ u. $3\ H_2O$ geben $12\ HNO_3$ u. As_2O_3 u. $12\ Ag$.

Ueber die übrigen Arsenüre siehe unter der speciellen Betrachtung der Metalle.

Dihydriumarsenür; Wasserstoffarsen. Lässt man auf das Hydriumarsenür das Licht einwirken, so setzt sich aus dem Gase nach und nach ein schwarzer amorpher Körper ab, welcher auf 1 Mgt. Arsen wahrscheinlich 2 Mgte. Hydrium enthält. — Dieser Körper wird auch erhalten, wenn man Wasser der Elektrolyse unterwirft und eine Kathode von Arsen anwendet. — Beim Auflösen von Kalium oder Natriumarsenür in Wasser bleibt Dihydriumarsenür als braunes Pulver zurück.

Es entwickelt beim Erhitzen Hydriumgas und verbrennt an der Luft.

B. Arsen und die elektronegativen Elemente.

a. Arsen und die Monode.

α. Chlor und Arsen.

Beide Elemente vereinigen sich direct unter Feuererscheinung zu Arsentrichlorid. Giesst man aus dem Kölbchen Figur 118, welches angewärmtes gepulvertes Arsen enthält, dasselbe nach und nach in die mit Chlorgas gefüllte Flasche, so verbrennt jedes Stäubchen Arsen mit lebhaftem Lichte zu Chlorid.

Arsentrichlorid: As Cl_3; Arsensuperchlorür, Arsenchlorid: [*As* Cl_3]. — Wird ganz auf dieselbe Weise erhalten, wie die entsprechende Phosphorverbindung, das Phosphortrichlorid, indem man über Arsen Chlorgas leitet.



Fig. 118.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Arsentrichlorid ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, erstarrt erst unter — 30° und siedet bei 140°. Die Dichte des Gases ist 90,75. Durch den directen Versuch wurde sie als 91,17 (auf Luft = 1 bezogen als 6,3) gefunden. Die Analyse ergiebt, dass die in Rede stehende Arsenverbindung auf 1 Mgt. Arsen 3 Mgte. Chlor enthält, und da wir die Dichte des Arsengases in seinen Verbindungen als 75 anzunehmen haben, so folgt, dass die 3 Vol. Chlorgas und das 1 Vol. Arsengas im Arsentrichlorid auf 2 Volume condensirt sind: $\frac{75 + 3.\ 35,5}{2} = 90,75$, und 1 Mischungsgewicht entspricht daher, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases.

Das Arsentrichlorid ist im höchsten Grade giftig. — Es verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet, da es sich mit der Feuchtigkeit der Luft in Hydriumchlorür und Arsentrioxyd umsetzt, weisse Nebel: 2 AsCl_3 u. 3 H_2O geben 6 H Cl u. As_2O_3.

Fügt man zu Arsentrichlorid nur wenig Wasser, so bleibt die Flüssigkeit klar, aber die dabei gleichzeitig auftretende Wärme zeigt, dass sich das Trichlorid nicht einfach in Wasser löst, sondern dass eine Umsetzung stattfindet. — Vielleicht bildet sich durch Umsetzung von 1 Mgt. Arsentrichlorid und 1 Mgt. Wasser Hydriumchlorür und eine Verbindung, welche auf 1 Mgt. Arsen 1 Mgt. Chlor und 1 Mgt. Oxygen enthält und welche wir daher Arsenoxychlorid nennen könnten, weil in ihr 2 Mgte. Chlor durch 1 Mgt. des diodigen Oxygens vertreten wären: As Cl_3 u. H_2O giebt 2 H Cl u. As Cl O. — Fügt man zu dem Arsentrichlorid nach und nach mehr Wasser, so scheidet sich das Arsentrioxyd aus und in Lösung befindet sich neben Hydriumchlorür nur noch sehr wenig Arsen, wahrscheinlich als das oben erwähnte Oxychlorid: 2 As Cl_3 u. 3 H_2O geben 6 H Cl u. As_2O_3 oder, wenn wir uns das weiter zugefügte Wasser auf das Oxychlorid einwirkend denken: 2 As Cl O u. H_2O geben 2 H Cl u. As_2O_3. — Fügt man zu Arsentrichlorid nur so viel Wasser, bis gerade Trübung zu entstehen anfängt, und lässt man dann die Flüssigkeit ruhig stehen, so setzen sich aus derselben Krystalle ab, welchen die Formel: As Cl O + H_2O entspricht und die daher als unser Arsenoxychlorid mit 1 Mgt. Krystallwasser betrachtet werden können.

Das Arsentrichlorid entsteht auch noch, wenn man Arsentrioxyd mit ganz concentrirter Lösung von Hydriumchlorür oder noch besser mit einem Gemenge von Hydriumsulfat und Natriumchlorür der Destillation unterwirft: 6 H Cl u. As_2O_3 geben 3 H_2O u. 2 As Cl_3. Hieraus beruht eine sehr bequeme Methode zur Trennung des Arsens, wenn es als Arsentrioxyd, wie diess bei Vergiftungsfällen immer der Fall ist, aus sehr viel organischen Substanzen abzuscheiden ist.

Man bringt die arsenikhaltigen Substanzen in einen Kolben, Figur 119, und übergiesst sie mit ganz concentrirter Hydriumchlorürlösung, oder fügt, wenn man die Substanz zuvor mit Natriumchlorür gemengt hatte, Hydriumsulfat zu.

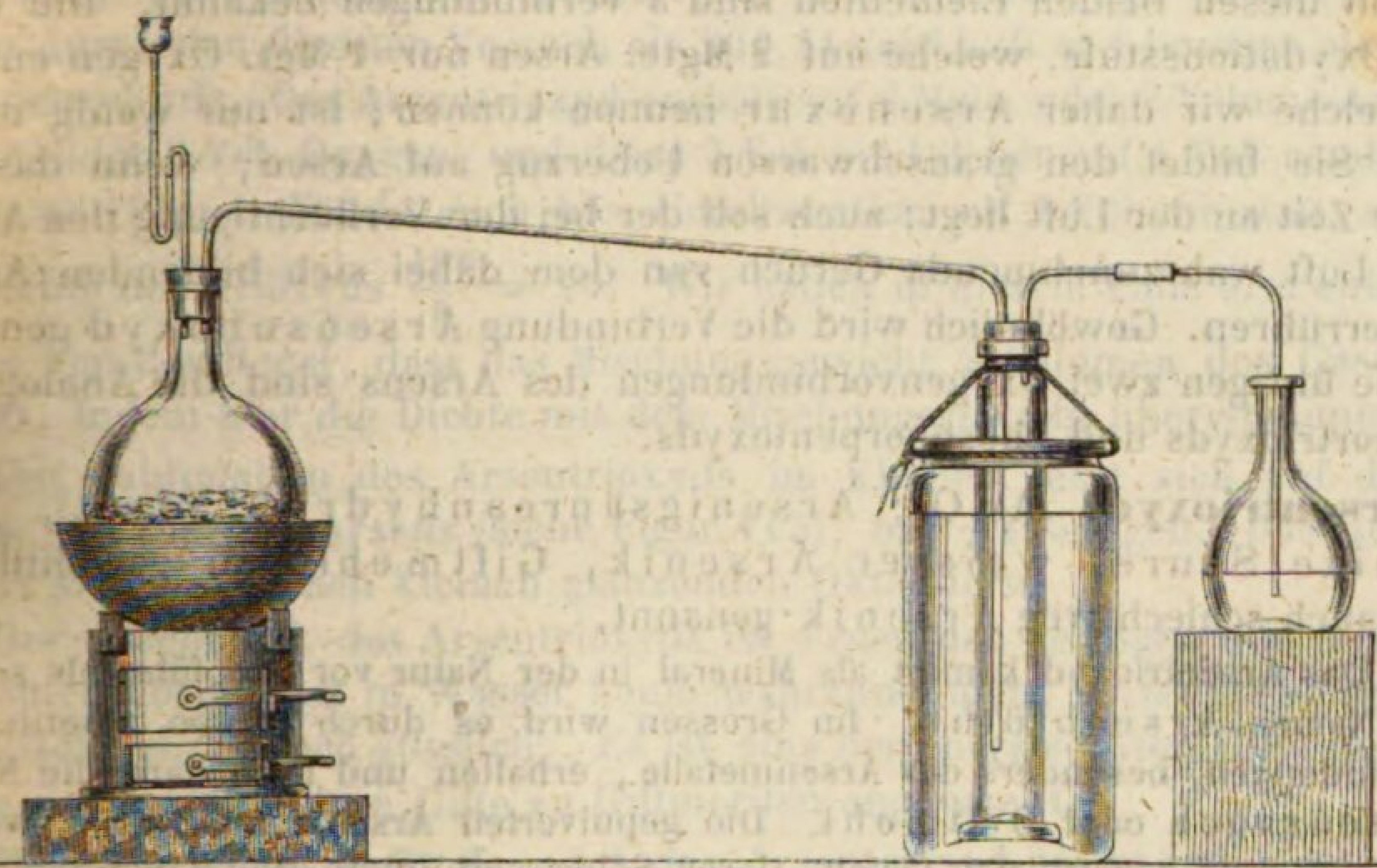


Fig. 119.

Wird nun der Kolben erwärmt, so entweicht Hydriumchlorür und Arsentrichlorid. Letzteres condensirt sich grösstentheils (fast vollständig) in dem gut abgekühlten Cylinder, welcher hier als Vorlage dient, und das Hydriumchlorür mit dem nicht condensirten Trichlorid wird in der mit Wasser gefüllten zweiten Vorlage zurückgehalten. — In dem so erhaltenen Arsentrichlorid, lässt sich dann das Arsen durch den oben beschriebenen Marsh'schen Apparat leicht nachweisen.

Mischungsgewichtsbestimmung des Arsens. Aus der Zusammensetzung des Arsentrichlorids wurde das Mischungsgewicht des Arsens als 75 festgestellt. Man zersetzte eine abgewogene Menge des reinen Trichlorids mit Wasser, führte das dadurch erhaltene Hydriumchlorür in Silberchlorür über und berechnete aus der Menge desselben die aus dem Trichlorid abstammende Menge Chlor. Das Gewicht des Chlors von dem Gewicht des angewandten Arsentrichlorids abgezogen, ergiebt das Gewicht des mit dem Chlor verbundenen Arsens. — Bei Zugrundelegung der Formel: As Cl_3 für das Arsentrichlorid erhielt man für das Mischungsgewicht die Zahl 75,009, wofür aber jedenfalls 75 zu setzen ist.

Das Analogon des Phosphorpentachlorids, das Arsenpentachlorid, ist noch nicht bekannt.

β. Brom ung Arsen.

Arsentribromid: As Br_3. Es ist das vollkommenste Analogon der vorigen Verbindung. — Weisse strahlig krystallinische Masse, schmilzt gegen 23° und kocht bei 220°.

γ. Iod und Arsen.

Arsentriiodid: As I_3. Den beiden vorigen sehr ähnlich. Rothe Masse. schmilzt beim Erwärmen und ist in krystallinischen Schuppen sublimirbar.

Leitet man in eine weingeistige Iodlösung Hydriumarsenür, so scheidet sich daraus eine pulverige Verbindung von Iod und Arsen ab, welcher die Formel: As I entspricht und die daher Arseniodür genannt werden könnte.

b. Arsen und die Diode.

α. Oxygen und Arsen.

Von diesen beiden Elementen sind 3 Verbindungen bekannt. Die niedrigste Oxydationsstufe, welche auf 2 Mgte. Arsen nur 1 Mgt. Oxygen enthält, und welche wir daher Arsenoxür nennen können, ist nur wenig untersucht. Sie bildet den grauschwarzen Ueberzug auf Arsen, wenn dasselbe längere Zeit an der Luft liegt; auch soll der bei der Verflüchtigung des Arsens an der Luft wahrzunehmende Geruch von dem dabei sich bildenden Arsenoxür herrühren. Gewöhnlich wird die Verbindung Arsensuboxyd genannt.

Die übrigen zwei Oxygenverbindungen des Arsens sind die Analoga des Phosphortrioxyds und Phosphorpentoxyds.

Arsentrioxyd: As_2O_3; Arsenigsäureanhydrid: [*As* O_3]. Syn. Arsenige Säure, weisser Arsenik, Giftmehl, im gewöhnlichen Leben auch schlechtweg Arsenik genannt.

Das Arsentrioxyd kommt als Mineral in der Natur vor und führt als solches den Namen Arsenblüthe. Im Grossen wird es durch Rösten arsenhaltiger Verbindungen, besonders der Arsenmetalle, erhalten und führt dann die Namen Hüttenrauch oder Giftmehl. Die gepulverten Arsenmetalle (Erze) werden in eigens dazu construirten Oefen, deren Sohle von unten erhitzt werden kann, geröstet. Das Arsentrioxyd geht durch einen Abzugscanal in ein System von Kammern (Giftfängen), in welchen sich die Dämpfe nach Art der Schwefelblumen zu einem weissen Pulver (Giftmehl) verdichten. Dieses wird in eisernen Gefässen einer nochmaligen Sublimation unterworfen und zwar unter Verhältnissen, dass sich das Arsentrioxyd als dichte glasartige Masse (Arsenikglas) absetzt, in welcher Form das Oxyd in der Regel in den Handel kommt. Um den Process im Kleinen zu zeigen, verfährt man ungefähr so wie bei der Oxydation des Selens Seite 185 Figur 77. Man bringt in eine gebogene Röhre ein Arsenmetall oder auch wohl bloss Arsen und leitet, während dasselbe erhitzt wird, Luft oder noch besser Oxygengas darüber. Das so entstehende Arsentrioxyd entweicht theils als weisser Rauch, theils setzt es sich als weisses Sublimat in dem kältern Theil der Röhre ab. — Ausserdem kann das Arsentrioxyd auch durch Oxydation des Arsens mittels Hydriumnitrat erhalten werden.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Bei der Condensation des Gases oder bei der Krystallisation aus Lösungen wird das Arsentrioxyd in durchsichtigen stark glänzenden Oktaëdern erhalten. Unter gewissen Bedingungen kann das Trioxyd aber auch im rhombischen System krystallisiren. Das Arsentrioxyd ist daher dimorph. — Wird das Arsentrioxyd rasch erhitzt, so verflüchtigt es sich ohne vorher zu schmelzen. Wird es aber längere Zeit bis nahe zur Verflüchtigung erhitzt, so schmilzt es zu einem vollkommen durchsichtigen Glase. Dieses glasartige Arsentrioxyd nach dem Erkalten von Neuem erhitzt, schmilzt vor seinem Uebergang in Gasform. Es ist von dem krystallisirten auch durch grössere Dichte, so wie durch bessere Löslichkeit in Wasser unterschieden. — Das specifische Gewicht der glasartigen Modification ist 3,73, während das der krystallinischen 3,69 ist. — Das glasartige Arsentrioxyd wird nach und nach trübe und zwar von Aussen nach Innen und nimmt dabei ein porzellanartiges Ansehen an. Bei näherer Untersuchung zeigt sich, dass dieser Uebergang aus der glasartigen in die porzellanartige Modification auf der Krystallisation des

Arsentrioxyds beruht, und, dass die porzellanartige Modification nichts weiter ist, als ein Aggregat von mikroskopischen Krystallen.

Ueber 218° erhitzt verwandelt sich das Arsentrioxyd in Gas, dessen Dichte durch den directen Versuch als 200,41 (auf Luft = 1 bezogen als 13,85) gefunden wurde. Das Arsentrioxyd enthält auf 2 Mgte. oder 2 Volume Arsengas 3 Mgte. oder 3 Vol. Oxygen, und diese 5 Vol. sind daher auf 1 Vol. condensirt: $As_2O_3 = 198$. — Fände auch hier Condensation auf 2 Volume statt, so wäre die Dichte des Trioxyds $\frac{198}{2} = 99$. Wir haben in diesem Falle also eine Ausnahme von der Regel, dass das Mischungsgewicht 2 Volumen des Gases entspricht, indem hier die Dichte mit dem Mischungsgewicht übereinstimmt.*

Die Sublimation des Arsentrioxyds im Kleinen lässt sich auf dieselbe Weise, wie die des Arsens (siehe Figur 115), bewerkstelligen. Das Gas condensirt sich zu schönen kleinen glänzenden Oktaëdern.

Der Geschmack des Arsentrioxyds ist wegen der geringen und besonders langsamen Löslichkeit in Wasser kaum wahrzunehmen; er ist herb, schwach metallisch, hintennach süsslich. Es ist eins der energischsten Gifte und wird häufiger wie alle andern Gifte zu Giftmorden angewandt.

Durch oxydirbare Stoffe wird das Arsentrioxyd leicht reducirt. Bringt man z. B. in ein Glasröhrchen Figur 120 ein Körnchen Arsentrioxyd und darüber einige Kohlensplitter, erhitzt man dann das Röhrchen in dem obern Theil einer Flamme, so dass zunächst nur die Kohlensplitter in's Glühen gerathen, und giebt nun hierauf dem Röhrchen eine solche Stellung, dass auch das Arsentrioxyd erhitzt wird, so streicht der Dampf desselben über die glühende Kohle und wird hier, indem sich Carbonoxyd bildet, zu Arsen reducirt, welches sich dicht über der Kohle als glänzender Spiegel absetzt. Schon Stäubchen von Arsentrioxyd geben auf diese Weise einen deutlichen Spiegel, so dass hierauf eine sehr einfache und gute Methode zum Nachweis des Arsens beruht.

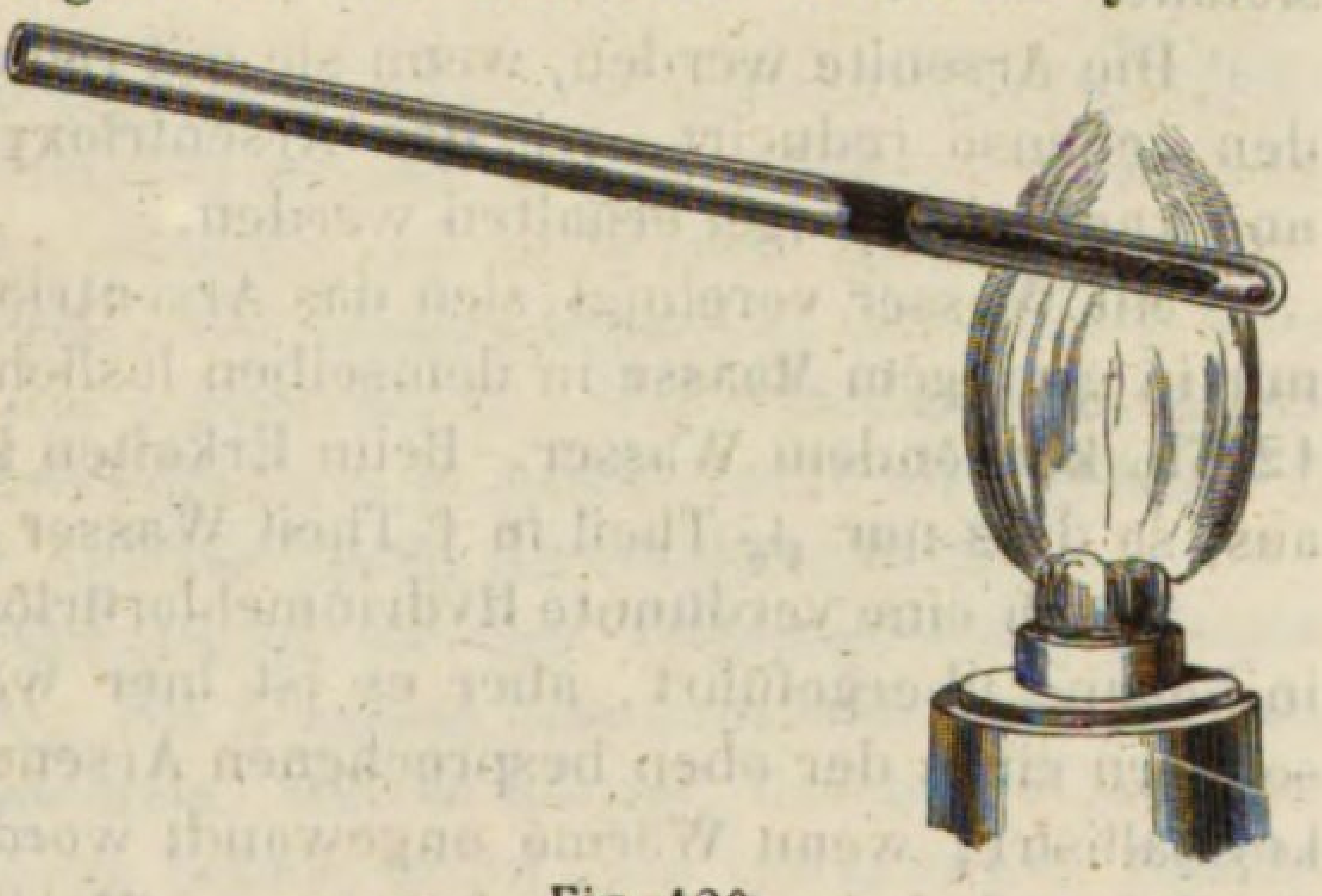


Fig. 120.

Streut man Arsentrioxyd auf glühende Kohlen, so wird es ebenfalls reducirt; hierbei tritt zugleich der oben erwähnte von Arsenoxür herrührende Knoblauchgeruch in besonders hohem Grade auf.

Giebt man zu erhitztem Arsentrichlorid so lange Arsentrioxyd, als sich dasselbe löst, oder leitet man zu Arsentrioxyd so lange Hydriumchlorür, bis alles Arsentrioxyd verschwunden ist, wobei unter starker Erhitzung Hydriumoxür entweicht, und erhitzt man nun noch so lange, bis die Flüssigkeit zu

* Diese Ausnahme findet vielleicht in dem nähern Studium des Verhaltens des Arsentrioxyds gegen Wärme, siehe oben, seine Erklärung.

schäumen beginnt, so sondert sie sich beim Erkalten in zwei Schichten. Die eine bildet eine teigige Masse, von welcher man die andere flüssigere leicht abgiessen kann.

Die teigige Masse enthält auf 2 Mgte. Arsen 2 Mgte. Chlor und 2 Mgte. Oxygen, wir betrachten sie daher als das Analogon des Arsentrioxyds, in welchem 1 Mgt. des diodigen Oxygens durch 2 Mgte. des monodigen Chlors vertreten ist, und geben der Verbindung die Formel: $As_2O_2(Cl_2)$. (Ebensogut lässt sich die Verbindung aber auch als Analogon des Arsentrichlorids betrachten, in welchem 2 Mgte. Chlor durch 1 Mgt. Oxygen vertreten sind, As Cl O. Vergleiche oben Arsenoxychlorid).

Die flüssige Schicht enthält auf 2 Mgte. Arsen 3 Mgte. Chlor und $1\frac{1}{2}$ Mgt. Oxygen; sie lässt sich demnach als Arsentrichlorid betrachten, in welchem $1\frac{1}{2}$ Mgt. des Diods durch 3 Mgte. des Monods vertreten sind. Ihre Formel ist: $As_2(Cl_3O_{1\frac{1}{2}})$.

Das Arsentrioxyd verbindet sich mit Oxüren in sehr verschiedenen Verhältnissen. Für die daraus hervorgehenden Salze, **Arsenite**, lassen sich, so weit dieselben bis jetzt erforscht sind, noch keine generellen Formeln aufstellen. Im Allgemeinen ist aber ihre Aehnlichkeit mit den Phosphiten nicht zu verkennen. — Näheres bei der Betrachtung der ihnen zu Grunde liegenden Metalle.

Arsenite.

Die Arsenite werden, wenn sie mit reducirenden Substanzen erhitzt werden, ebenso reducirt, wie das Arsentrioxyd. Es entweicht auch hier Arsen und kann als Spiegel erhalten werden.

Mit Wasser vereinigt sich das Arsentrioxyd nicht chemisch. Auch ist es nur in geringem Maasse in demselben löslich. 1 Th. Arsentrioxyd löst sich in 12 Th. kochendem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil heraus, so dass nur $\frac{1}{30}$ Theil in 1 Theil Wasser gelöst ist.

Durch eine verdünnte Hydriumchlorürlösung wird viel mehr Arsentrioxyd in Lösung übergeführt, aber es ist hier wahrscheinlich nicht Arsentrioxyd, sondern eines der oben besprochenen Arsenoxychloride in Lösung. Auch hier krystallisirt, wenn Wärme angewandt worden war, wieder ein grosser Theil des Trioxyds beim Erkalten heraus. — (Möglich aber auch, dass in der Lösung ein Hydriumarsenit anzunehmen ist, in welchem ein Theil des Oxygens durch Chlor vertreten ist: As_2O_3 u. 2 H Cl geben 2 H As $(O_{3/2}Cl)$).

Bringt man 2 bis 3 Theile glasartiges Arsentrioxyd durch 4 Theile Wasser und 12 Theile concentrirte Hydriumchlorürlösung unter Anwendung von Hitze in Lösung, sozeigt sich beim Krystallisiren der Lösung im Dunkeln eine merkwürdige Lichtentwicklung, indem Lichtfunken blitzähnlich die Flüssigkeit durchzucken. — Das porzellanartige Arsentrioxyd zeigt diese Lichtentwicklung nicht.

Anwendung. Das Arsentrioxyd findet vielfache Anwendung. Es dient zur Darstellung des Schweinfurter Grüns und mancher anderer Farben, und wird in der Kattundruckerei und in ganz besonders grossen Mengen bei der Glasfabrikation verbraucht. Auch findet es als Arznei, als Rattengift, als Conservationsmittel für zoologische Präparate etc. Anwendung.

In Vergiftungsfällen mit Arsentrioxyd ist Eisenoxydhydrat oder Magnesia das beste Gegengift.

Arsenpentoxyd: As_2O_5; Arsensäureanhydrid: [AsO_5]. Wird das Arsentrioxyd mit concentrirtem heissen Hydriumnitrat behandelt, eingedapmft und der Rückstand erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht, so wird diese dem Phosphorpentoxyd analoge Verbindung erhalten. — Schneller als durch Hydriumnitrat bewirkt man die Oxydation des Arsentrioxyds durch Königswasser, oder wenn es in Wasser zertheilt ist, durch Chlorgas. Es wird hier zunächst eine Lösung von Hydriumarsenat erhalten. Diese liefert durch Eindampfen und Erhitzen das Pentoxyd.

Eigenschaften. Das Arsenpentoxyd ist eine farblose oder weisse glasige Masse; in der Hitze schmelzbar. Wird die Hitze über den Schmelzpunkt gesteigert, so zersetzt sich das Pentoxyd in Trioxyd und Oxygen. — Gegen reducirende Substanzen verhält sich das Pentoxyd wie das Arsentrioxyd. Eigenschaften.

Das Arsenpentoxyd zerfliesst nach und nach an feuchter Luft. Mit Wasser vereinigt es sich zu leicht löslichem Hydriumarsenat. Wird die Lösung abgedampft, so können Krystalle erhalten werden, welche auf 1 Mgt. Arsenpentoxyd 3 Mgte. Wasser enthalten, deren Zusammensetzung sich also durch die Formel: $As_2O_5 + 3 H_2O$ geben lässt. Diese Krystalle sind als das Analogon des Trihydriumphosphats: H_3PO_4 zu betrachten; denn $As_2O_5 + 3 H_2O = 2 H_3AsO_4$. — Das dem Monohydriumphosphat: HPO_3 analoge Arsenat ist noch nicht bekannt.

Trihydriumarsenat: H_3AsO_4; Arsensäurehydrat: [$AsO_5, 3HO$]. Wird durch Oxydation des Arsentrioxyds auf die oben angegebene Weise und Abdampfen bis zur Krystallisation erhalten. — In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, an der Luft zerfliesslich. Die Lösung schmeckt rein sauer. Sehr giftig, aber weniger intensiv als das Arsentrioxyd. Die wässrige Lösung des Hydriumarsenats wird durch Schwefeldioxyd in Arsentrioxyd übergeführt — eine wichtige Reaction, die in der Analyse häufig Anwendung findet.

Mit Oxüren bildet das Arsenpentoxyd die den Triphosphaten analogen Salze, die Triarsenate: Me_3AsO_4. Die Arsenate haben dieselbe Krystallform, wie die ihnen entsprechenden Phosphate. Solche Körper, welche bei analoger Zusammensetzung gleiche Krystallform haben, nennt man isomorph. So zeigen auch die Sulfate mit den ihnen entsprechenden Selenaten Isomorphie. Arsenate. Isomorphie.

Einige Arsenate kommen als Mineralien vor.

β. Arsen und Schwefel.

Beide Elemente können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden.

Die Verbindungen zwischen Arsen und Schwefel nach festen Verhältnissen sind die vollkommensten Analoga der entsprechenden Oxygenverbindungen; doch ist für die Schwefelarsenverbindung, welche am wenigsten Schwefel enthält, und welcher die Formel: AsS entspricht, die analoge Oxygenverbindung noch nicht bekannt.

Arsenmonosulfid: AsS; — [AsS_2]. Diese Verbindung kommt in der Natur als Realgar, ein in schiefen rhombischen Prismen krystallisirendes Mineral, vor. Es besitzt als solches eine ins Gelbe stechende rothe Farbe und ist durchscheinend. — Es kann durch Zusammenschmelzen von Schwefel

und Arsen (im geeigneten Verhältniss) auch künstlich erhalten werden. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Arsentrioxyd und Schwefeldioxyd.

Realgar. Das Realgar wird auch fabrikmässig dargestellt und kommt sodann als rother Arsenik in den Handel.

Es wird zu Weiss- und Signalfeuern in der Feuerwerkerei, zuweilen auch als gelbe Farbe gebraucht.

Arsentrisulfid: As_2S_3; Sulfarsenige Säure, arseniges Sulfid, Dreifach-Schwefelarsen, gelbes Schwefelarsenik, Auripigment, Operment, Rauschgelb: [AsS_3]. Diese Schwefelarsenverbindung findet sich als Mineral theils in schiefen rhombischen Prismen, theils in goldglänzenden biegsamen Blättchen, von 3,46 specifischem Gewicht. — Künstlich wird es dargestellt durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Arsen im geeigneten Verhältniss oder am reinsten, durch Einwirkung von Hydriumsulfür auf durch Hydriumchlorür gelöstes Arsentrioxyd.

Eine Lösung von Arsentrioxyd in Wasser, welche in gewisser Beziehung als eine Lösung von Hydriumarsenit betrachtet werden kann, wird durch Hydriumsulfür nur gelb gefärbt, nicht gefällt. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die gelbe Flüssigkeit als eine Lösung von Hydriumsulfarsenit zu betrachten ist: As_2O_3 u. 4 H_2S geben 3 H_2O u. 2 H As S_2. — Erst durch Zugabe von Lösungen einiger Salze, besonders aber der Hydriumsalze, scheidet sich daraus Arsentrisulfid: As_2S_3 als flockiges gelbes Pulver ab. — Leitet man in eine mit Salz- oder Schwefelsäure versetzte Lösung des Arsentrisulfids Hydriumsulfür, so entsteht der gelbe Niederschlag sogleich.

Beim Erhitzen schmilzt das Arsentrisulfid und erstarrt beim Erkalten zu einem halb durchsichtigen gelbrothen Glase. In höherer Temperatur ist es ohne Zersetzung zu erleiden sublimirbar. — Durch oxydirende Einflüsse wird sowohl der Schwefel als das Arsen oxydirt.

Sulfarsenite. Mit Sulfüren bildet das Arsentrisulfid die Sulfarsenite: $Me_3As S_3$. — Mit Oxüren giebt es neben Sulfarseniten auch Arsenite. Denken wir uns 1 Mgt. Arsentrioxyd auf 6 Mgte. Natriumhydrat einwirkend, so lässt sich die Reaction durch folgendes Schema ausdrücken: As_2S_3 u. 6 Na H, O geben 3 H_2O u. As O_3 u. 3 Na_2S. Das so entstandene Arsentrioxyd verbindet sich mit noch freiem Natriumhydrat zu Natriumarsenit, während sich die 3 Mgte. Natriumsulfür mit 1 Mgt. Arsentrisulfid zu 3 Mgtn. Natriumsulfarsenit verbinden: 3 Na_2S u. As_2S_3 geben 2 $Na_3As S_3$. — Aus der Lösung des Natriumsulfarsenits wird durch Hydriumsalze unter Entwicklung von Hydriumsulfür wieder das Arsentrisulfid als gelber Niederschlag ausgefällt. — Zu bemerken ist, dass das Arsentrisulfid auch durch Lösungen von Ammoniak oder Ammoniumhydrat in ein lösliches Arsenit und Sulfarsenit übergeführt wird. Hierdurch unterscheidet es sich wesentlich von dem ihm sonst sehr ähnlichen Antimontrisulfid.

Arsenpentasulfid: As_2S_5; Sulfarsensäure, Fünffach-Schwefelarsen: [AsS_5]. — Diese Verbindung ist das vollkommenste Analogon des Arsenpentasulfids. — Leitet man in eine Lösung des Trihydriumarsenats: $H_3As O_4$ Hydriumsulfür, so scheidet sich nach einiger Zeit diese Verbindung als gelber Niederschlag ab.

In den Lösungen der übrigen Arsenate entsteht durch Hydriumsulfür gar keine Fällung, indem die Arsenate durch das Hydriumsulfür in in Wasser lösliche Sulfarsenate übergeführt werden: $Na_3As\,O_4$ u. $4\,H_2S$ geben $4\,H_2O$ u. $Na_3As\,S_4$. Fügt man zu einer solchen Lösung nun irgend ein Hydriumsalz, z. B. Hydriumchlorür, so wird Arsenpentasulfid unter Entwicklung von Hydriumsulfür abgeschieden: $2\,Na_3As\,S_4$ u. $6\,H\,Cl$ geben $6\,Na\,Cl$ u. $3\,H_2S$ u. As_2S_5. — Wahrscheinlich bildet sich auch hier zunächst das Hydriumsulfarsenat: $H_3As\,S_4$, welches aber sogleich in Hydriumsulfür und Arsenpentasulfid zerfällt: $2\,H_3As\,S_4$ geben As_2S_5 u. $3\,H_2S$.

Mit den Sulfüren giebt das Arsenpentoxyd die Sulfarsenate. Sie sind die vollkommensten Analoga der gewöhnlichen Arsenate. Ihre generelle Formel ist: $Me_3As\,S_4$. Sulfarsenate.

Gegen Oxüre verhält sich das Pentasulfid der vorigen Schwefelverbindung ganz analog.

Sämmtliche Schwefelarsenverbindungen werden, wenn man sie mit Cyankalium (Kaliumcyanür, K (C N)) gemengt erhitzt, zersetzt. Es bildet sich Kaliumsulfocyanat: K (C N) S und das Arsen entweicht als Gas. Wird die Zersetzung in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so giebt sich auch hier das Arsen als metallischer Spiegel zu erkennen. Hierauf beruht in der Analyse die Erkennung und Nachweisung des Arsens, wenn es mit Schwefel verbunden ist.

Was über das Verhalten des Selens und Tellur zum Arsen bekannt ist, ist ohne alles Interesse.

Dasselbe gilt von dem Verhalten des Arsens zu den übrigen Trioden.

Antimon.

Mgt: 120,3 = Sb; Atgt: 120,3 = [*Sb*].

Die Dichte des Gases in seinen Verbindungen ist 120,3.

Syn. **Stibium, Antimonium, Spiessglanz.**

Das Antimon nimmt in der Reihe der Triode dieselbe Stellung ein, wie das Tellur oder das Iod in der Reihe der Diode oder Monode.

Vorkommen. Das Antimon kommt im unverbundenen Zustand, gediegen, nur spärlich in der Natur vor. Gewöhnlich ist es mit Schwefel oder mit Schwefel und Metallen zugleich verbunden; aber auch diese Verbindungen sind nicht sehr verbreitet. — Am verbreitetsten ist seine Schwefelverbindung, das Grauspiessglanzerz (Antimontrisulfid), welches daher auch das Material zur Gewinnung des Antimons im Grossen abgiebt. Ausserdem bildet es noch einen wesentlichen Bestandtheil mehrerer sehr wohl charakterisirter Mineralien.

Gewinnung im Grossen. Das Schwefelantimon wird im gepulverten Zustand so lange an der Luft erhitzt, geröstet, bis es seinen Schwefel als Schwefeldioxyd abgegeben hat und in die der Schwefelverbindung entsprechende Oxygenverbindung: Sb_2O_3, welche wir Antimontrioxyd nennen, übergegangen ist. — Dieses Antimonoxyd wird dann mit Kohle und Soda gemengt in Tiegeln zusammengeschmolzen. Die Kohle entzieht ihm das Oxygen und das Antimon sam-

melt sich als Metallregulus auf dem Boden des Tiegels an. — Oder das Schwefelantimon wird in Tiegeln mit möglichst fein zertheiltem Eisen (Abfälle bei der Bearbeitung des Schmiedeeisens) zusammengeschmolzen. Das Eisen nimmt den Schwefel auf, indem sich Schwefeleisen bildet, welches als geschmolzene Masse den Antimonregulus bedeckt.

Das im Handel vorkommende Antimon ist fast nie rein und muss zu den meisten Zwecken erst noch gereinigt werden. — Die gewöhnlichen Verunreinigungen sind Eisen, Blei, Schwefel, häufig auch Arsen. — Auf letztere Verunreinigung ist besonders zu achten, da in aus solchem Antimon bereitete Präparate das Arsen häufig mit übergeht.

Geschichte. Einige Verbindungen des Antimons waren schon den Alten bekannt; das Antimon selbst wurde aber erst gegen Ende des 15. Jahrhunderts von *Basilius Valentinus* beschrieben.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Antimon ist fast silberweiss, mit einem Stich in's Bläuliche, vollkommen metallglänzend, hart, spröde, leicht pulverisirbar; krystallisirt in dem Würfel sehr nahe kommmenden Rhomboëdern. Specifisches Gewicht 6,715; leitet die Elektricität gut; schmilzt bei 450°, ist aber erst bei beginnender Weissgluth flüchtig. — Lässt man über das erhitzte Antimon Hydriumgas streichen, so wird die Sublimation sehr begünstigt.

An der Luft ist das Antimon unveränderlich, wird es aber bis zum Glühen erhitzt, so verbrennt es mit weissem Rauch, welcher aus Antimontrioxyd, Sb_2O_3, besteht. Mit Chlor vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Vom Hydriumchlorür und Hydriumsulfat wird es nicht angegriffen. Wird es mit letzterem erhitzt, so entsteht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd eine Verbindung, welcher am besten die Formel: $(SbO)_2SO_4$ entspricht, (siehe weiter unter Stibyl). Durch Königswasser wird es je nach den Verhältnissen in Antimontrichlorid oder Antimonpentachlorid übergeführt.

So sehr das Antimon auch nach seinen physikalischen Eigenschaften die allgemeinen Charaktere der Metalle zeigt, wie den vollkommenen Metallglanz, die Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme, das hohe specifische Gewicht, so sehr gleicht es in seinem chemischen Verhalten dem Arsen und somit auch dem Phosphor und Nitrogen.

A. Verhalten des Antimons zu den elektropositiven Elementen.

Ueber das Verhalten des Antimons zu den Metallen ist noch sehr wenig bekannt. Es wird bei der speciellen Beschreibung der betreffenden Metalle davon die Rede sein. — Hier werden wir nur auf seine Verbindung mit dem Hydrium, dem Analogon des Hydriumnitrürs, näher eingehen.

Hydriumantimonür:* H_3Sb; Antimonwasserstoff: $[H_3Sb]$.
Das Hydriumantimonür wird genau so dargestellt, wie die entsprechende Arsenverbidung. Man giebt entweder in den Marsh'schen Apparat zu dem sich entwickelnden Hydrium eine lösliche Oxygen- oder Chlorverbindung des Antimons oder besser, man übergiesst in demselben Apparat Antimonzink,

* Consequenter wäre es, diese Verbindung Hydriumstibür zu nennen; allein der Name Antimon findet in der Chemie fast ausschliesslich Anwendung.

erhalten durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Zink und Antimon, mit verdünntem Hydriumsulfat. — Der Process ist ganz derselbe, wie der bei der Entwicklung des Hydriumarsenürs.

Eigenschaften. Das Hydriumantimonür ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruch. In geringer Menge eingeathmet, ist es nicht giftig. Es brennt entzündet mit bläulich weisser Flamme und starkem weissem Rauch von Antimontrioxyd: $Sb_2\ O_3$. Ein Stückchen Porzellan in die Flamme gehalten, bedeckt sich mit einem Antimonspiegel; ebenso wird ein Spiegel erhalten, wenn eine Stelle der Gasleitungsröhre bis zum Glühen erhitzt wird, indem das Hydriumantimonür genau so wie die Arsenverbindung in Antimon und Hydrium zersetzt wird. — Die Antimonspiegel sind im Allgemeinen heller als die Arsenspiegel und viel schwerer flüchtig. — Wird der Arsenfleck mit einer Natriumchlorot-Lösung (unterchlorigsaures Natron) befeuchtet, so verschwindet er; der Antimonspiegel bleibt unter demselben Einfluss unverändert. — Leitet man durch die Röhre, welche die Spiegel enthält, während dieselben erhitzt werden, Hydriumsulfür, so bildet sich entweder gelbes Arsentrisulfid oder schwarzes Antimontrisulfid. (Letzteres zeigt in der Regel rothe Ränder). — Bestand der Spiegel aus einem Gemenge von Arsen und Antimon, so setzt sich das Arsensulfid, da es weit flüchtiger ist als das Antimonsulfid, von diesem getrennt ab. — Leitet man über die so erhaltenen Schwefelverbindungen Hydriumchlorürgas, so wird dadurch das Antimonsulfid zersetzt; es entweicht Hydriumsulfür und Antimontrichlorid, während das Arsensulfid unverändert bleibt. — Hierdurch also, so wie noch durch verschiedene andere Reactionen lassen sich die Arsenflecke von den Antimonflecken mit Sicherheit unterscheiden. Eigenschaften.

Wird Hydriumantimonür durch die Lösungen der Salze des Schwermetalle geleitet, so scheiden sich in der Regel die entsprechenden Antimonüre ab, während Hydriumsalze in Lösung kommen; so entsteht z. B. in Silbernitratlösung Hydriumnitrat und Silberantimonür: $H_3\ Sb$ u. $3\ Ag\ N\ O_3$ geben $3\ H\ N\ O_3$ u. $Ag_3\ Sb$. Antimonüre.

Ausser dieser flüchtigen Antimon-Hydriumverbindung kennt man noch eine starre. Sie entsteht, wenn eine Salmiaklösung durch einen elektrischen Strom zersetzt wird, wobei die Kathode aus Antimon besteht. Die Verbindung ist noch nicht näher untersucht.

B. Verhalten des Antimons zu den elektronegativen Elementen.

a. Antimon und die Monode.

α. Chlor und Antimon.

Antimon und Chlor vereinigen sich direct und zwar unter Feuererscheinung. Ist das Chlor im Ueberschuss, so bildet sich Pentachlorid, ist aber das Antimon im Ueberschuss, so entsteht Antimontrichlorid.

Antimontrichlorid: $Sb\,Cl_3$; Antimonchlorür, Antimonchlorid, Dreifach-Chlorantimon, *Butyrum Antimonii*: $[Sb\,Cl_3]$. Da bei der Bildung des Antimontrichlorids durch directe Vereinigung von Chlor und Antimon

das letztere immer im Ueberschuss sein muss, so stellt man das Chlorid am besten nach derselben Methode, wie das Phosphortrioxyd (Seite 264) dar. Man bringt in das eine Ende einer Glasröhre Antimon und leitet dazu trocknes Chlorgas; das sich bildende Trichlorid setzt sich dann in den leeren Theil der Röhre als krystallinisches Sublimat ab. — Oder man destillirt aus einer Retorte ein Gemenge von Chlorquecksilber und Antimontrisulfid. Es bildet sich Schwefelquecksilber und das Antimonchlorid geht in die Vorlage über. — Am einfachsten erhält man das Chlorid durch Behandeln von Antimontrisulfid mit wässrigem Hydriumchlorür. Es bildet sich zunächst unter Entweichen von Hydriumsulfür eine Lösung des Chlorids in Wasser. Man dampft ein und unterwirft den butterartigen Rückstand der Destillation.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Antimontrichlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, durchscheinend krystallinisch, weich, butterartig. (Spiessglanzbutter). Es schmilzt bei 72° und siedet bei 230°. Die Dichte des Gases ist 113,4. Durch den Versuch wurde sie als 112,87 (auf Luft = 1 bezogen als 7,8) gefunden. Da das Chlorid auf 1 Mgt. Antimon 3 Mgte. Chlor enthält, so ist seine Formel: $Sb\,Cl_3 = 226,7$. Es entspricht also das Mischungsgewicht 2 Volumen des Gases, wie es die Regel verlangt; denn $\frac{120,3 + 3 \,.\, 35,5}{2} = 113,4$, welche Zahl mit der durch den Versuch gefundenen Dichte sehr gut übereinstimmt.— Die theoretische Gasdichte des Antimons ist daher 120,3.

Das Antimontrichlorid wirkt sehr ätzend; zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst. Mit wenig Wasser lässt es sich mischen: bei Zugabe von mehr Wasser scheidet sich ein weisses Pulver, das sogenannte Algarothpulver, aus. Näheres über diesen interessanten Körper siehe unter Antimontrioxyd.

Wegen seiner ätzenden Eigenschaft findet das Antimontrichlorid in der Medicin Anwendung. — Mit der Lösung des Chlorids kann man eisernen Gegenständen ein bronceartiges Aussehen geben.

Antimonpentachlorid: $Sb\,Cl_5$; Antimonchlorid, Antimonsuperchlorid, Fünffach-Chlorantimon: [*Sb* Cl_5]. Wird gepulvertes (etwas erwärmtes) Antimon nach und nach in eine mit Chlor gefüllte Flasche (Figur 121) geschüttet, so geht die Vereinigung unter lebhafter Feuererscheinung vor sich. — Näheres über diesen Versuch siehe Einleitung Seite 3.


Fig. 121.

Das Antimonpentachlorid wird erhalten, wenn man über Antimon, welches sich in einer Retorte befindet, trocknes Chlorgas leitet, oder indem man auf Antimontrichlorid noch ferner Chlor einwirken lässt. Das Antimonpentachlorid condensirt sich in der Vorlage als farblose Flüssigkeit.

Eigenschaften. Das Antimonpentachlorid ist eine farblose Flüssigkeit, welche leicht einen Theil des Chlors abgiebt und beim Erwärmen theilweise

zersetzt wird. — An der Luft stark rauchend und zerfliesslich. Durch mehr Wasser wird das Pentachlorid vollständig zersetzt. Zunächst, wenn man nur wenig Wasser zufügt, wird eine krystallinische Masse erhalten, welcher die Formel: $Sb\ Cl_3\ O$ entsprechen möchte, wird nun noch mehr Wasser zugegeben, so findet unter Bildung von Hydriumchlorür und Hydriumantimonat vollständige Zersetzung statt: $Sb\ Cl_5$ u. $3\ H_2\ O$ geben $5\ H\ Cl$ u. $H\ Sb\ O_3$ (?). Vielleicht findet die Umsetzung nach folgendem Schema statt: $Sb\ Cl_5$ u. $4\ H_2\ O$ geben $5\ H\ Cl$ u. $H_3\ Sb\ O_4$.

Ebenso wird durch Einwirkung von Hydriumsulfür auf das Pentachlorid unter gewissen Umständen Antimonsulfochlorid, das Analogon des Antimonoxychlorids, erhalten: $Sb\ Cl_5$ u. $H_2\ S$ geben $2\ H\ Cl$ u. $Sb\ (Cl_3\ S)$.

β. Brom und Antimon.

Antimontribromid: $Sb\ Br$. Brom und Antimon vereinigen sich unter Feuererscheinung. Das daraus hervorgehende Antimontrichlorid ist das vollkommenste Analogon der entsprechenden Chlorverbindung.

γ. Iod und Antimon.

Antimontriiodid: Iod und Antimon vereinigen sich unter starker Erhitzung, bei grösserer Menge unter Explosion. — Das Iodid ist braunroth, krystallinisch, halb metallglänzend.

δ. Fluor und Antimon.

Antimontrifluorid: $Sb\ F_3$; Dreifach-Fluorantimon. Wird Antimontrioxyd, $Sb_2\ O_3$, mit Hydriumfluorür behandelt und die dadurch erhaltene Lösung bei 70° langsam verdunstet, so wird das Antimontrifluorid in farblosen Krystallen erhalten. Es ist an der Luft zerfliesslich, schmeckt sauer und löst sich in Wasser ohne Zersetzung.

b. Antimon und die Diode.

α. Oxygen und Antimon.

Beide Elemente vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander; die wichtigsten Verbindungen sind das Antimontrioxyd: $Sb_2\ O_3$, und das Antimonpentoxyd, $Sb_2\ O_5$.

Antimontrioxyd: $Sb_2\ O_3$; antimonige Säure, Antimonoxyd: [$Sb\ O_3$]. Diese Verbindung kommt in der Natur als Mineral, Weissspiessglanzerz oder Antimonblüthe vor. — Künstlich wird das Trioxyd erhalten, wenn Antimon bei Zutritt der Luft erhitzt wird.

Legt man z. B. ein erbsengrosses Stückchen Antimon auf eine Löthrohrkohle und erhitzt es mit dem Löthrohr möglichst stark, so verbrennt dasselbe mit weissem Rauch zu Antimontrioxyd. Unterbricht man das Erhitzen mit dem Löthrohr, wenn das Antimon im Flusse ist, so umgiebt sich die geschmolzene Antimonkugel beim ruhigen Liegen auf der Kohle, indem die Verbrennung unter Rauchen nun von selbst fortschreitet, mit kleinen glänzenden Krystallnadeln von Antimontrioxyd.

Lässt man eine geschmolzene Antimonkugel auf eine Tischplatte oder auf den Fussboden fallen, so tritt eine prächtige Verbrennungserscheinung ein. Die Kugel zertheilt sich in viele kleine Kügelchen, welche, während sie verbrennen, sich in hüpfender Bewegung strahlenförmig nach allen Seiten verbreiten.

In schönen Krystallnadeln wird das Antimontrioxyd erhalten, wenn man das Antimon in einem Strom von Oxygengas auf dieselbe Weise, wie es bei der Darstellung des Selendioxyds (Seite 185) erörtert wurde, erhitzt, oder auch durch längeres Erhitzen in einem nur lose bedeckten schief liegenden Tiegel. Die Krystalle sind grösstentheils nur rhombische Prismen, neben welchen aber auch reguläre Oktaëder vorkommen. — Ausserdem bildet sich noch Antimontrioxyd als weisses Pulver durch Behandeln von Antimon mit Hydriumnitrat. Giesst man Antimontrichlorid nach und nach in kochende Sodalösung, so scheidet sich das Antimontrioxyd als weisses krystallinisches Pulver ab.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Antimontrioxyd krystallisirt in rhombischen Prismen und regulären Oktaëdern; ist also mit dem Arsentrioxyd isomorph und wie dasselbe dimorph. — Auch das natürlich vorkommende Weissspiessglanzerz krystallisirt in Prismen und Oktaëdern. Erstere haben das specifische Gewicht 5,6, letztere 5,2. — Bei dem Arsentrioxyd ist das Oktaëder die gewöhnliche Form, hier dagegen ist es die rhombische Säule. — Auf nassem Wege bereitet, d. h. durch Hydriumnitrat oder durch Eingiessen des Antimontrichlorids in kochende Sodalösung tritt das Antimonoxyd als ein amorphes oder krystallinisches Pulver auf. — Beim Erhitzen wird das Antimontrioxyd gelb, schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In höherer Temperatur ist es sublimirbar; an der Luft erhitzt nimmt es Oxygen auf und geht in Antimondioxyd: $Sb\,O_2$ über. — Durch Kohle, Hydrium und andere elektropositive Metalle wird das Oxyd in der Hitze leicht reducirt. — Kommt das Antimontrioxyd mit sich entwickelndem Hydrium in Berührung, so wird es ebenfalls reducirt und das Antimon vereinigt sich sogleich mit dem Hydrium zu Hydriumantimonür.

In Wasser ist das Antimontrioxyd nur sehr wenig löslich.

Das Antimontrioxyd findet als Arzneimittel zuweilen Anwendung. In etwas grössern Mengen wirkt es Brechen erregend.

Verhalten des Antimontrioxyds gegen Oxüre.

Antimonite.

Das Antimontrioxyd bildet mit manchen Oxüren Salze, die wir **Antimonite** nennen. Sie sind im Ganzen genommen nur sehr wenig untersucht. Das Kalium- und Natriumantimonit ist in Wasser löslich. — Wird eine Lösung von Antimontrichlorid durch Sodalösung gefällt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher auf 1 Mgt. Antimontrioxyd genau 1 Mgt. Wasser enthält, und der demnach als Hydriumantimonit betrachtet werden könnte: Sb_2O_3 u. H_2O giebt $2\ H\,Sb\,O_2$.

Verhalten des Antimontrioxyds zum Hydriumchlorür.

Durch Behandeln von Antimontrioxyd mit Hydriumchlorürlösung wird dieselbe Flüssigkeit erhalten, die durch Vermischen von Antimontrichlorid mit nicht zu viel Wasser entsteht. Diese Flüssigkeit, welche auch unter dem Namen *Liquor*

Stibii muriatici bekannt ist, kann als eine Lösung von Antimontrichlorid in Wasser betrachtet werden; denn: $Sb_2 O_3$ u. 6 H Cl geben 3 H_2 O u. 2 Sb Cl_3.

Wird diese Lösung des Antimontrichlorids, der *Liquor Stibii muriatici*, nach und nach mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches gewöhnlich den Namen Algarothpulver, *Pulvis Algarothi* führt. Dieser Körper hat keine constante Zusammensetzung im gewöhnlichen Sinne, sondern enthält Chlor und Oxygen in wechselnden, aber dem Antimon gegenüber stets in elektrisch aequivalenten Mengen, so dass sich der weisse Niederschlag als eine Verbindung von m Mgtn. Antimontrioxyd und n Mgtn. Chlorid betrachten lässt, wo m und n jede beliebige positive Zahl bedeuten könnte. (Die Entstehung des Trioxyds erklärte sich einfach aus folgendem Schema: 2 Sb Cl_3 u. 3 H_2 O geben 6 H Cl u. $Sb_2 O_3$.

Der grössere oder geringere Oxygengehalt der Verbindung hängt von der grössern oder geringern Menge Wasser, welche zugefügt, sowie von der Temperatur ab, bei welcher die Einwirkung stattfindet. Bringt man das weisse Pulver auf ein Filter, so kann durch langes Auswaschen, besonders mit warmem Wasser, alles Chlor entfernt werden, so dass reines Antimontrioxyd zurückbleibt.

Ein Algarothpulver von nahezu constanter Zusammensetzung wird erhalten, wenn man den *Liquor Stibii muriatici* tropfenweise in eine verhältnissmässig grosse Menge kaltes Wasser fallen lässt. Es enthält dann auf 1 Mgt. Antimontrichlorid 1 Mgt. Antimontrioxyd: Sb Cl_3 + $Sb_2 O_3$ oder $Sb_3 O_3 Cl_3$, und diese letzte Formel giebt durch 3 dividirt: Sb O Cl. — Wir werden weiter unten, besonders beim Uran, auf Thatsachen stossen, welche uns veranlassen, die Verbindung von 1 Mgt. Antimon, 1 Mgt. Oxygen und 1 Mgt. Chlor als ein Chlorür aufzufassen, in welchem das Antimon und Oxygen zusammen, ungefähr wie das Ammonium in dem Ammoniumchlorür, die Function eines Elements haben. Wir betrachten daher die hypothetische Verbindung: Sb O, gleich dem Ammonium, als ein Radical und nennen es Stibyl (von Stibium) und demzufolge die letztbesprochene Verbindung Stibylchlorür: (Sb O) Cl als Analogon von Natrium- oder Hydriumchlorür.* — Wie sich nun Zinkchlorür und Natriumhydrat in Natriumchlorür und Zinkhydrat umsetzen, so giebt auch das Stibylchlorür mit Natriumhydrat: Natriumchlorür und Stibylhydrat: (Sb O) Cl u. Na H, O giebt Na Cl u. (Sb O) H, O. — Vergleichen wir die Formel des Stibylhydrats mit der oben für das Hydriumantimonat aufgestellten, so finden wir, dass beide Körper identisch sind; dass sich also das Algarothpulver eben sowohl als ein Salz, wie als ein Oxür betrachten lässt, je nachdem man es mit der einen oder andern Klasse von Verbindungen vergleicht. Es wird sich aber herausstellen, dass diese Verbindung vielmehr den Charakter eines Oxürs als den eines Salzes hat. Stibyl.

Das Stibylhydrat ist in hohem Grade unbeständig und geht unter Wasserbildung sehr leicht in Stibyloxür über: 2 (Sb O) H, O geben H_2 O u. $(Sb O)_2$ O. Es ist auch dieses Verhalten mit dem des Zinkhydrats in der Wärme zu vergleichen: 2 Zn H, O geben H_2 O u. Zn_2 O.

Vergleichen wir nun die Formel des Stibyloxürs: $(Sb O)_2$ O mit der des Antimontrioxyds, so zeigt sich, dass auch diese beiden Körper identisch sind, und hieraus geht hervor, dass der Verbindung von 2 Mgtn. Antimon mit 3 Mgtn. Oxygen sowohl der Charakter eines mit Oxüren salzbildenden Oxyds (eines Säureanhydrids) als eines Oxürs zukommt. Den erstern zeigt es, wenn es mit Oxüren, besonders denen der elektropositivsten Metalle in Wechselwirkung tritt, indem daraus die Antimonite hervorgehen, den Charakter eines Oxürs, dagegen giebt es

* Wir werden später noch eine andere Auffassung in Betreff dieser Verbindungen kennen lernen.

durch sein Verhalten zu Hydriumsalzen zu erkennen, indem aus diesem und dem Antimontrioxyd unter Wasserbildung salzähnliche Verbindungen hervorgehen, z. B. $Sb_2\,O_3$ u. 2 H Cl geben $H_2\,O$ u. 2 (Sb O) Cl.

Wir haben oben erwähnt, dass durch Einwirkung von Natriumhydrat auf Stibylchlorür Natriumchlorür und Stibyloxür entstehen kann. Ganz dieselbe Umsetzung findet statt bei der Einwirkung des Hydriumoxürs (Wassers) auf Stibylchlorür. Es bildet sich hier Hydriumchlorür und Stibyloxür: 2 Sb O, Cl u. $H_2\,O$ geben 2 H Cl u. $(Sb\,O)_2\,O$. Und in der That wird aus dem Algarothpulver, unserm Stibylchlorür, wenn es lange Zeit mit Wasser in Berührung bleibt oder wenn der *Liquor Stibii muriatici* durch heisses Wasser zersetzt wird, ein krystallinisches Pulver erhalten, welches, wie die Analyse ergab, 77,3 Proc. Antimon, 10,6 Proc. Chlor und 12,1 Proc. Oxygen enthält. Um zu berechnen, wie viel in dieser Verbindung auf 1 Mgt. Antimon, welches 120,3 Gewichtstheilen entspricht, Chlor und Oxygen enthalten ist, verfahren wir einfach auf folgende Weise. Da mit 77,3 Gwth. Antimon 10,6 Gwthe. Chlor verbunden sind, so sind mit 120,3 Gwthe. Antimon $\frac{10,6}{77,3} \cdot 120,3 = 16,5$ Gwthe. oder nahezu $\frac{1}{2}$ Mgt. Chlor verbunden; und ebenso, da mit 77,3 Gwthe. Antimon 12,1 Gwthe. Oxygen verbunden sind, so sind mit 120,3 Gwthe. Antimon $\frac{12,1}{77,3} \cdot 120,3 = 19$ Gwthe. oder nahezu $1\frac{1}{4}$ Mgt. Oxygen verbunden, wonach wir für die Verbindung die Formel: $Sb\,O_{5/4}\,Cl_{1/2}$ erhalten. Bringen wir diese Formel auf die des Stibylchlorürs, so geht dieselbe in: $(Sb\,O)\,(O_{1/4}\,Cl_{1/2})$ über, d. h. die Verbindung erscheint uns als ein Chlorür, in welchem $\frac{1}{2}$ Mgt. des Monods durch $\frac{1}{4}$ Mgt. Diods vertreten ist, oder bringen wir die Formel durch Verdopplung auf die Formel des Stibyloxürs, so zeigt sich die Verbindung als ein Oxür, in welchem $\frac{1}{2}$ Mgt. des diodigen Oxygens durch 1 Mgt. des monodigen Chlors vertreten ist: $(Sb\,O)_2\,(O_{1/2}\,Cl)$.

Wird das Algarothpulver der Formel: $(Sb\,O)_2\,(O_{1/2}\,Cl)$ oder $(Sb\,O)\,(O_{1/4}\,Cl_{1/2})$ auf einem Filter so lange mit Wasser behandelt, bis das Durchlaufende nicht mehr sauer reagirt (kein Hydriumchlorür mehr enthält), so ist der Rückstand als reines Stibyloxür zu betrachten. — Es erklärt sich diess nach beiden Formeln gleich gut. Nehmen wir die zweite: $(Sb\,O)\,(O_{1/4}\,Cl_{1/2})$, so haben wir durch Vertretung des $\frac{1}{2}$ Mgt. Chlor durch $\frac{1}{4}$ Mgt. Oxygen $(Sb\,O)\,O_{1/2}$, oder mit 2 multiplicirt $(Sb\,O)_2\,O$; nehmen wir dagegen die erste Formel: $(Sb\,O)_2\,(O_{1/2}\,Cl)$, so erhalten wir durch Vertretung von 1 Mgt. Chlor durch $\frac{1}{2}$ Mgt. Oxygen einfach: $(Sb\,O)_2\,O$.

Wird das Algarothpulver von Neuem mit concentrirter Hydriumchlorürlösung behandelt, so löst es sich wieder auf, indem das Oxygen unter Wasserbildung wieder durch Chlor ersetzt wird: (Sb O) Cl u. 2 H Cl geben $H_2\,O$ u. $Sb\,Cl_3$.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass sich sowohl das Stibylchlorür: (Sb O) Cl, als auch die Verbindung: $(Sb\,O)\,(O_{1/4}\,Cl_{1/2})$ als die dem Antimontrichlorid analoge Oxychloride betrachten lassen. Im Stibylchlorür wären 2 Mgte. Chlor durch 1 Mgt. des diodigen Oxygens ersetzt: $Sb\,(Cl\,(O_{1/2})_2)$; und in der zweiten Verbindung wären $\frac{5}{2}$ Mgte. Chlor durch $\frac{5}{4}$ Mgte. Oxygen vertreten: $(Sb\,O)\,(O_{1/4}\,Cl_{1/2}) = Sb\,(Cl_{1/2}\,(O_{1/2})_{5/2})$. — Aber eben so gut lassen sich diese Oxy-Chlorantimonverbindungen auf das Antimontrioxyd beziehen. 2 Mgte. Stibylchlorür 2 (Sb O) Cl geben $Sb_2\,(O_2\,(Cl_2))$; hier wäre demnach 1 Mgt. des diodigen Oxygen durch 2 Mgte. des monodigen Chlors vertreten; und 2 Mgte. der Verbindung $(Sb\,O)\,(O_{1/4}\,Cl_{1/2})$ geben $Sb_2\,(O_{5/2}\,(Cl_2)_{1/2})$, worin $\frac{1}{2}$ Mgt. Oxygen durch $\frac{1}{2}$ Doppelmischungsgewicht Chlor vertreten wäre. — Alle diese Verbindungen lassen sich

auf den in der Einleitung Seite 21 besprochenen Fall zurückführen, welcher die allgemeine Formel für sämmtliche Verbindungen giebt, in welcher sich gewisse Bestandtheile nach elektrisch aequivalenten Mengen in jedem Verhältniss vertreten können. — Dass aber unter gewissen Verhältnissen die Verbindung von 1 Mgt. Antimon und 1 Mgt. Oxygen die Function eines Elements übernehmen kann, und deshalb für das Antimontrioxyd neben der Formel: $Sb_2\ O_3$ auch die Formel: $(Sb\ O)_2\ O$ gerechtfertigt ist (wonach eben diese Verbindung als Stibyloxür aufzufassen wäre), möchte aus folgenden zwei Verbindungen hervorgehen.

Stibylsulfat: $(Sb\ O)_2\ S\ O_4$. Wird Antimontrioxyd: $Sb_2\ O_3$ mit Hydriumsulfat behandelt, so können Krystalle erhalten werden, welche auf 1 Mgt. Antimontrioxyd 1 Mgt. Schwefeltrioxyd enthalten, und deren Zusammensetzung daher die Formel: $Sb_2\ O_3,\ S\ O_3$ ausdrückt. Betrachten wir die Krystalle als eine Stibylverbindung, so geht die Formel in: $(Sb\ O)_2\ S\ O_4$ über, und ihre Entstehung ergäbe sich aus dem Schema: $(Sb\ O)_2\ O$ u. $H_2\ S\ O_4$ giebt $H_2\ O$ u. $(Sb\ O)_2\ S\ O_4$. Nach dieser Auffassung könnte die Verbindung Stibylsulfat genannt werden. — Auch diese Verbindung wird durch Wasser unter Bildung eines weissen Pulvers zersetzt. — Die Zersetzung ist ganz der des Algarothpulvers ähnlich, nur dass hier statt des Chlors das hypothetische Schwefeltetroxyd in's Spiel kommt. Erst durch sehr lange Behandlung mit Wasser werden die letzten Antheile des Tetroxyds entzogen (immer unter Bildung von Hydriumsulfat), so dass zuletzt auch hier reines Stibyloxür oder Antimontrioxyd zurückbleibt. — Auf dieses Verhalten des Stibylsulfats zum Wasser gründet sich eine billige Methode zur Darstellung des Antimontrioxyds.

Man stellt zuerst aus Antimon oder aus Antimontrisulfid und Hydriumsulfat das Stibylsulfat dar (im ersten Fall entweicht Schwefeldioxyd und Wasser, im zweiten Fall Hydriumsulfür) und zersetzt dieses dann durch Soda (Natriumcarbonat). Es entweicht gasförmiges Carbondioxyd, das Natriumsulfat löst sich in Wasser und das Antimontrioxyd hinterbleibt als weisses Pulver.

Ausser dem Verhalten des Hydriumchlorürs und Hydriumsulfats ist nur noch das des Hydriumnitrats gegen Antimontrioxyd untersucht. Durch die Einwirkung des letztern entsteht eine Verbindung, welche auf 1 Mgt. Nitrogenpentoxyd 2 Mgte. Antimontrioxyd enthält, die wir daher als

Tetrastibylnitrat: $(Sb\ O)_4\ N_2\ O_7$ betrachten können. Das Salz wäre ein Tetranitrat, in welchem die 4 Mgte. Stibyl die Function der 4 Mgte. Metall in den Tetraphosphaten hätten.

Antimonpentoxyd: $Sb_2\ O_5$; Antimonsäureanhydrid, wasserfreie Antimonsäure, Antimonsäure: [$Sb\ O_5$]. — Dieses Oxyd wird durch Oxydation des Antimons mit Hydriumnitrat oder besser mit Königswasser, welches überschüssiges Hydriumnitrat enthält, Abdampfen und Erhitzen bis nahe zum Glühen erhalten.

Eigenschaften. Blassgelbes Pulver, beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkler färbend. — Wird durch Glühhitze unter Entwicklung von Oxygen zersetzt, mit Hinterlassung von Antimondioxyd: $Sb\ O_2$. Wird das Antimonpentoxyd in der Hitze mit wässrigem Hydriumchlorür behandelt, so erfolgt Lösung. Wahrscheinlich enthält die Flüssigkeit eine Verbindung von Hydriumchlorür und Antimonpentachlorid: $H,\ Sb\ Cl_6$ (?) Durch viel Wasser wird die Lösung zersetzt, indem sich Hydriumantimonat (?) ausscheidet. — Mit den löslichen Oxüren liefert das Antimonpentoxyd die den Arsenaten entsprechenden Eigenschaften.

Antimonate.

Antimonate. Sie sind den Arsenaten sehr ähnlich, weniger aber treten ihre Analogien mit den Phosphaten hervor.

Hydriumantimonat: $H\,Sb\,O_3$ (?); $H_3\,Sb\,O_4$ (?). Ueber die Hydriumantimonate (die Antimonsäurehydrate) ist wenig mit Sicherheit bekannt. Das weisse Pulver, welches durch die Einwirkung des Hydriumnitrats auf Antimon erhalten wird, enthält auf 1 Mgt. Antimonpentoxyd 1 Mgt. Hydriumoxür und könnte daher als das Monohydriumantimonat: $H\,Sb\,O_3$ oder Antimonsäurehydrat: [$Sb\,O_5 + H\,O$] betrachtet werden. — Der durch Umsetzung von Antimonpentachlorid mit Wasser erhaltene Niederschlag möchte das Trihydriumantimonat sein: $Sb\,Cl_5$ u. $H_2\,O$ geben $5\,H\,Cl$ u. $H_3\,Sb\,O_4$. — In Wasser sind diese Verbindungen kaum löslich und es zeigt daher das Antimon in dieser Beziehung sowohl vom Arsen als vom Phosphor bedeutende Abweigung.

Antimondioxyd: $Sb\,O_2$. Antimonsaures Antimonoxyd [$Sb\,O_3$, $Sb\,O_5$]. — Wird durch Erhitzen des Antimontrioxyds an der Luft durch Oxygenaufnahme oder beim Glühen des Antimonpentoxyds unter Oxygenabgabe erhalten:

$$Sb_2\,O_3 + O = 2\,Sb\,O_2$$
$$Sb_2\,O_5 - O = 2\,Sb\,O_2.$$

Weisses Pulver, beim Erhitzen gelb werdend; feuerbeständig.

Das Antimondioxyd wird von Manchen als antimonsaures Antimonoxyd betrachtet: [$Sb\,O_3$, $Sb\,O_5$]. Als Stibylverbindung, Stibylantimonat müsste es durch die Formel: $(Sb\,O)\,Sb\,O_3$ bezeichnet werden; man wird aber am besten thun, die Verbindung als Analogon des Nitrogendioxyds zu betrachten.

β. Schwefel und Antimon.

Die Verbindungen des Antimons mit Schwefel sind in jeder Beziehung die vollkommensten Analoga der entsprechenden Oxygenverbindungen, sowie der entsprechenden Schwefelarsen- und Oxygenarsenverbindungen.

Antimontrisulfid: $Sb_2\,S_3$; Sulfantimonigsäureanhydrid, sulfantimonige Säure: [$Sb\,S_3$], antimoniges Sulfür, Antimonsulfür, *Antimonium crudum*, *Stibium sulfuratum nigrum*, Schwefelantimon, Dreifach-Schwefelantimon und als Mineral Grauspiessglanzerz. Das Antimontrisulfid ist die wichtigste Verbindung des Antimons. Es kommt in ziemlicher Menge in der Natur vor und liefert daher das Material zur Gewinnung des Antimons, wie schon oben bemerkt wurde. Durch einfaches Ausschmelzen aus den Erzen wird es von der Gangart gereinigt und kommt dann als *Antimonium crudum*, eine strahlig krystallinische graphitfarbne Masse, in den Handel.

Künstlich kann es durch unmittelbares Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile in den erforderlichen Verhältnissen gewonnen werden.

In amorphem Zustand wird es als gelbrothes Pulver erhalten, wenn Hydriumsulfür und Antimontrichlorid (in wässriger Lösung) in Wechselwirkung treten. Der Process ist ganz derselbe, wie bei der Einwirkung von Wasser auf Antimontrichlorid: $2\,Sb\,Cl_3$ u. $3\,H_2\,S$ geben $6\,H\,Cl$ u. $Sb_2\,S_3$.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Antimontrisulfid bildet bleigraue, stark glänzende Krystalle oder eine grossstrahlig krystallinische Masse von 4,6 specifischem Ge-

wicht. Es leitet die Elektricität, ist spröde, leicht schmelzbar, in stärkerer Hitze flüchtig. Wird das geschmolzene Antimontrisulfid rasch abgekühlt, so geht es in eine dunkelbraune amorphe Masse von 4,2 specifischem Gewicht, welche die Elektricität nicht mehr leitet, über.

Mit Antimontrioxyd lässt sich das Antimontrisulfid in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Eine derartige Masse, welche unter dem Namen Spiessglanzglas bekannt ist, wird durch unvollständiges Rösten von Schwefelantimon und nachheriges Zusammenschmelzen erhalten. So dargestellt ist es in der Regel eine granatrothe glasige Masse.

Hierher gehört auch ein in der Natur vorkommendes Mineral, welches den Namen Rothspiessglanzerz führt. Es enthält auf 1 Mgt. Antimon $\frac{1}{2}$ Mgt. Oxygen und 1 Mgt. Schwefel, und ist daher als Analogon des Antimontrioxyds zu betrachten, in welchem 2 Mgte. Oxygen durch 2 Mgte. Schwefel vertreten wären: Sb_2 (O S_2). Wir könnten die Verbindung Antimonoxysulfid nennen.

Wird eine Lösung von Antimontrichlorid durch Hydriumsulfür gefällt, so bildet sich ein rothgelber antimon-, schwefel- und hydriumhaltiger Niederschlag, der daher als Hydriumsulfantimonit: H Sb S_2 betrachtet werden könnte. Die Zusammensetzung des gelben Niederschlags ist jedoch noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Durch Wärme geht der Niederschlag in das graue krystallinische Sulfid über.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Antimonsulfid zu Antimontrioxyd und Schwefeldioxyd. Durch Hydrium, sowie durch die übrigen elektropositivern Metalle, wird ihm der Schwefel vollständig entzogen. Auf dem Verhalten des Eisens zum Antimontrisulfid beruht, wie wir sahen, eine Methode der Gewinnung des Antimons.

Concentrirte Hydriumchlorürlösung zersetzt das Antimonsulfid unter Bildung von Hydriumsulfür und Antimontrichlorid: 6 H Cl u. Sb_2 S_3 geben 2 Sb Cl_3 u. 3 H_2 S. — Auf diesem Verhalten beruht eine Methode zur Darstellung von reinem d. h. nicht mit Hydriumgas vermengtem Hydriumsulfürgas.

Durch Behandlung mit Hydriumnitrat entsteht Hydriumsulfat und Antimontrioxyd oder -pentoxyd. Durch Erhitzen mit Nitraten entstehen unter Verpuffung die entsprechenden Sulfate und Antimonate.

Das Antimontrisulfid findet in der Feuerwerkerei Anwendung und dient in den Laboratorien zur Entwicklung von chemisch reinem Hydriumsulfür.

Verhalten des Antimontrisulfids zu Sulfüren und Oxüren.

Durch Vereinigung der Sulfüre mit dem Antimontrisulfid entstehen Sulfosalze der Formel: Me_3 Sb S_3. Sie sind die Analoga der Sulfarsenite, der Sulfophosphite, sowie der Antimonite, Arsenite und Phosphite, und wir nennen sie daher Sulfantimonite. — Die Sulfantimonite der elektropositivern Metalle sind in Wasser löslich. Werden solche Lösungen mit Hydriumsalzen versetzt, so entstehen gelbe Niederschläge. Der getrocknete gelbe Niederschlag entwickelt beim Erhitzen Hydriumsulfür und es hinterbleibt Antimontrisulfid. Nach diesem Verhalten ist es sehr wahrscheinlich, dass der gelbe Niederschlag

Sulfantimonite.

als Hydriumsulfantimonit zu betrachten ist. Seine Entstehung erklärte sich aus dem Schema: $Na_3 Sb S_3$ u. 3 H Cl geben 3 Na Cl u. $H_3 Sb S_3$, und seine Zersetzung durch: 2 $H_3 Sb S_3$ geben $Sb_2 S_3$ u. 3 H_2 S.

Durch Einwirkung der löslichen Oxüre auf Antimontrisulfid entstehen neben Oxantimoniten Sulfantimonite: 3 Me_2 O u. $Sb_2 O_3$ geben $Me_3 Sb O_3$ u. $Me_3 Sb S_3$. — Versetzt man eine solche Lösung mit einem Hydriumsalz, so entsteht ein gelbes Präcipitat. Die Zusammensetzung desselben ist nicht ermittelt. Vielleicht besteht es aus einem Gemenge von Hydriumantimonit und Hydriumsulfantimonit, möglich aber auch, dass es als ein Antimonit zu betrachten ist, in welchem ein Theil des Oxygens durch Schwefel vertreten ist, so dass ihm die Formel: $H_3 Sb (S_{3/2} O_{3/2})$ zukäme.

Das Verhalten des Antimonsulfids zu den Sulfüren und Oxüren ist in der Analyse von Bedeutung. — Mit wässrigem Ammoniak oder Ammoniumhydrat giebt das Antimontrisulfid keine löslichen Verbindungen. Hieraufgründet sich ein Unterschied desselben von dem Arsentrisulfid. — Das Mischungsgewicht des Antimons wurde durch die Analyse des Antimontrisulfids festgesetzt. Es wurden abgewogene Mengen von natürlich vorkommendem Trisulfid (Antimonglanz) durch Glühen in einem Hydriumgasstrom zersetzt. Es entweicht dabei Hydriumsulfür mit Hinterlassung von Antimon. Zieht man das Gewicht desselben von dem Gewicht des angewandten Antimontrisulfids ab, so erhält man das Gewicht des mit ihm verbunden gewesenen Schwefels. Im Mittel von mehreren Versuchen wurde gefunden, dass in 100 Th. Antimontrisulfid 71,48 Th. Antimon und 28,52 Th. Schwefel enthalten sind. Da wir nun wegen seiner Analogien und seinem Verhalten zu andern Körpern dieser Schwefelverbindung nothwendig die Formel: $Sb_2 S_3$ geben müssen, so ergiebt sich hieraus und durch obige Analyse das Mischungsgewicht des Antimons auf folgende Weise. Da mit 28,52 Gwthe. Schwefel 71,48 Gwthe. Antimon verbunden sind, so sind mit $\frac{3}{2}$ Mgt. Schwefel, entsprechend 48 Gwthn. $\frac{71,48}{28,52} \cdot 48 = 120,3$ Gwthe. Antimon verbunden, und wir nehmen daher die Zahl 120,3 als Mischungsgewicht des Antimons.

Mischungsgewicht des Antimons.

Antimonpentasulfid: $Sb_2 S_5$; Sulfantimonsäureanhydrid, Antimonsulfid, Goldschwefel, *Sulfur auratum Antimonii*: [*Sb S₅*]. Man erhält dieses Pentasulfid durch Behandeln von durch wässrige Weinsäurelösung in Lösung gebrachtes Antimonpentachlorid mit Hydriumsulfür; es bildet sich Hydriumchlorür und das Pentasulfid scheidet sich als amorpher Niederschlag ab.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das reine Antimonpentasulfid ist ein dunkelorangefarbnes Pulver. Unter Ausschluss der Luft geglüht, giebt es Schwefel ab und hinterlässt Antimontrisulfid. Mit den Sulfüren giebt das Pentasulfid eine ausgezeichnete Reihe von Sulfosalzen, deren generelle Formel: $Me_3 Sb S_4$ ist, und die wir daher Trisulfantimonate nennen. Sie sind die vollkommensten Analoga der entsprechenden Arsenate, Phosphate und Sulfarsenate. — Durch Hydriumsalze wird aus den Sulfantimonaten unter Hydriumgasentwicklung Antimonpentasulfid abgeschieden. Wahrscheinlich entsteht auch hier zunächst

Sulfantimonate.

Hydriumsulfantimonat, welches sich aber von selbst in Hydriumsulfür und Antimonpentasulfid spaltet: $2\,H_3\,Sb_2\,S_4$ geben $3\,H_2\,S$ u. $Sb_2\,S_5$ oder $2\,H\,Sb\,S_3$ geben $H_2\,S$ u. $Sb_2\,S_5$. Auf diesem Verhalten beruht die einfachste Methode zur Darstellung des Antimonpentasulfids.

Mit Natrium- oder Kaliumhydrat behandelt entstehen ganz auf dieselbe Weise, wie wir diess bei dem Antimontrisulfid gesehen haben, die betreffenden Antimonate und Sulfantimonate.

Das Antimonpentasulfid findet häufig als Arzneimittel Anwendung und führt als solches den Namen Goldschwefel oder *Sulfur auratum Antimonii*.

γ. Selen und Antimon.

Es ist nur das Antimontriselenit: $Sb_2\,Se_3$, welches in jeder Beziehung das Analogon des Antimontrisulfids ist, bekannt.

Ueber das Verhalten des Tellurs zum Antimon ist nichts bekannt.

c. Antimon und die Triode.

Ueber das Verhalten des Nitrogens zum Antimon scheint noch nichts bekannt zu sein. — Auch zwischen Antimon und Phosphor kennt man keine Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen. Durch Zusammenschmelzen der beiden Körper werden spröde metallglänzende Massen erhalten. — Dasselbe gilt vom Verhalten des Arsens zum Antimon.

Vergleichung der vier elektronegativen Triode.

Vergleichen wir zunächst die Mischungsgewichte dieser Elemente, so finden wir, dass, wie in den Gruppen der Monode und Diode, auch hier das Mischungsgewicht des ersten Elements des Nitrogens nahezu die Hälfte des Mischungsgewichtes des darauffolgenden Phosphors und dass das Mischungsgewicht des Arsens genau das arithmetische Mittel ist aus den Mischungsgewichten des Phosphors und Antimons:

$$N = 14 \qquad P = 31 \qquad As = \underbrace{75}_{\frac{31 + 120,3}{2}} \qquad Sb = 120,3$$

Auch hier ist das Element mit dem kleinsten Mischungsgewicht, das Nitrogen, ein permanentes Gas, und die übrigen Elemente in dem Maasse, als ihr Mischungsgewicht steigt, schwerer flüchtig, genau so wie es bei der Gruppe der Diode und Monode der Fall war; denn eben aus dem Verhalten der beiden ersten Glieder der Gruppe der Triode und Diode schliessen wir, dass auch das Fluor ein farbloses permanentes Gas sein mag.

Wie sich 1 Vol. eines Monods mit 1 Vol. Hydrium und 1 Vol. eines Diods mit 2 Vol. Hydrium zu Verbindungen vereinigen, deren Mischungsgewicht 2 Volumen entspricht, so vereinigt sich 1 Volum eines jeden Triods mit 3 Vol. Hydrium zu Verbindungen, deren Mischungsgewicht ebenfalls 2 Volumen entspricht; so dass also die Mischungsgewichte sämmtlicher hieher gehöriger Verbindungen mit 2 Volumen ihres Gases übereinkommen.

Vergleichen wir die Formeln der Oxyde und Sulfide der Triode mit den ihnen entsprechenden Salzen, so ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

1. Monoxyde oder Oxüre:	N_2O	P_2O	As_2O	Sb_2O (?)
	—	Me P O(?)	—	—
Monosulfide oder Sulfüre:	—	P_2S	As_2S ?	Sb S (?)
2. Trioxyde:	N_2O_3	P_2O_3	As_2O_3	Sb_2O_3
	$Me\,N\,O_2$	$Me\,P\,O_2$	?	?
	—	$Me_3\,P\,O_3$	$Me_3\,As\,O_3$	?
Trisulfide:	—	P_2S_3	As_2S_3	Sb_2S_3
	—	$Me_3\,P\,S_3$	$Me_3\,As_2\,S_3$	$Me_3\,Sb\,S_3$
3. Pentoxyde:	N_2O_5	P_2O_5	As_2O_5	Sb_2O_5
	$Me\,N\,O_3$	$Me\,P\,O_3$	$Me\,As\,O_3$ (?)	$Me\,Sb\,O_3$ (?)
	$Me_3\,N\,O_4$	$Me_4\,P\,O_4$	$Me_3\,As\,O_4$	$Me_3\,Sb\,O_4$
Pentasulfid:	—	P_2S_5	As_2S_5	Sb_2S_5
	—	$Me_3\,P\,S_4$(?)	$Me_3\,As\,S_4$	$Me_3\,Sb\,S_4$.

Die elektronegativen Monode geben mit dem Oxygen und Metallen Salze, welche auf 1 Mgt. des Monods nur 1 Mgt. Metall enthalten; es ist daher z. B. die generelle Formel der Chlorete: $Me\,Cl\,O_4$.

Die elektronegativen Diode geben mit Oxygen und Metallen Salze, welche auf 1 Mgt. des Diods 2 Mgte. Metall enthalten; es ist daher z. B. die generelle Formel der Sulfate: $Me_2\,S\,O_4$. — Wir haben aber oben schon hervorgehoben, dass auch Sulfate existiren, die nur 1 Mgt. Metall enthalten, und die deshalb Monosulfate. $Me\,S\,O_3$ genannt werden.

Die elektronegativen Triode geben mit Oxygen und Metallen 3 Reihen von Salzen, z. B. Mononitrate: $Me\,N\,O_3$, und Monophosphate: $Me\,P\,O_3$ etc. — Trinitrate: $Me_3\,N\,O_4$, und Triphosphate: $Me_3\,P\,O_4$ etc. — und endlich Tetraphosphate: $Me_4\,P_2\,O_7$ etc. — Von den Salzen des Nitrogens sind die monodigen Salze die gewöhnlichsten, von den übrigen Trioden dagegen sind die triodigen Salze bei Weitem die vorherrschendsten. Es unterscheidet sich also auch hierin diese Gruppe ganz wesentlich von der Gruppe der Diode und Monode.

Zusammenhang der drei Gruppen der elektronegativen Elemente untereinander.

Der Zusammenhang der drei Gruppen wird sich am deutlichsten durch folgende Schemata ergeben:

	F, 19			I, 127	
	Cl, 35,5			Br, 80	
	Br, 80			Cl, 35,5	
	I, 127			F, 19	
Te, 128		Sb, 120,3	O, 16		N, 14
Se, 79		As, 75	S, 32		P, 31
S, 32		P, 31	Se, 79		As, 75
O, 16		N, 14	Te, 128		Sb, 120,3

Das erste Schema zeigt den Zusammenhang der 3 Gruppen durch die Elemente, Iod, Tellur und Antimon, welchen die höchsten Mischungsgewichte zukommen. Hierauf folgen Brom, Selen, Arsen, auf diese Chlor, Schwefel

und Phosphor und am entferntesten vom Mittelpunkt stehen die Elemente mit den niedrigsten Mischungsgewichten, die 3 permanenten Gase: Fluor, Oxygen und Nitrogen.

Das zweite Schema zeigt uns den Zusammenhang der 3 Gruppen in umgekehrter Folge, indem hieraus zunächst die Zusammengehörigkeit des Fluors, Oxygens und Nitrogens vor Augen tritt.

Wir werden weiter unten bei den allgemeinen Betrachtungen auf eine höchst interessante Relation zwischen den Mischungsgewichten und der specifischen Wärme der Elemente stossen. Werden nämlich die Mischungsgewichte mit der specifischen Wärme multiplicirt, so sind die Producte entweder nahezu ganz gleich oder sie stehen in einem höchst einfachen Verhältniss zu einander. Vergleichen wir in dieser Beziehung die bisher besprochenen elektronegativen Elemente mit einander, so stellt sich heraus, dass bei derselben das Product aus den Mischungsgewichten und der specifischen Wärme nahezu übereinstimmend ist.

	Mgt.	Sp. W.	Product.		Mgt.	Sp. W.	Product.
F	19	—	—	O	16	—	—
Cl	35,5	—	—	S	32	0,2026	6,4832
Br	80	0,0843	6,7640	Se	79	0,0762	6,0198
I	127	0,0541	6,8700	Te	128	0,0474	6,0672

	Mgt.	Sp. W.	Product.
N	14	—	—
P	31	0,2000	6,2000
As	75	0,0814	6,1050
Sb	120,3	0,0507	6,0940

Diese Uebereinstimmung fällt weg, wenn man die Mischungsgewichte des Oxygens, Schwefels, Selens uud Tellurs, wie diess gewöhnlich geschieht, nur halb so gross wie die aus der Gasdichte gefolgerten annimmt. — Die aus den Gasdichten gefolgerten Mischungsgewichte verdienen daher auch nach diesen Betrachtungen ohne Zweifel den Vorzug vor den Atomgewichten.

Zur weitern Uebersicht lassen wir folgende zwei Schemata folgen:

HF	F
HCl	$HClO_4$
HBr	$HBrO_4$
HI	HIO_4
H_2Te H_3Sb	H_2TeO_4 H_3SbO_4
H_2Se H_3As	H_2SeO_4 H_3AsO_4
H_2S H_3P	H_2SO_4 H_3PO_4
H_2O H_3N	O N

Aus dem ersten Schema geht in übersichtlicher Weise der monodige, diodige oder triodige Charakter der Gruppen hervor; das zweite Schema zeigt, dass jene Elemente diesen Charakter auch in ihren Salzen beibehalten.

IV. Gruppe.

Carbon, Silicium, Boron.

Von diesen Elementen schliesst sich das Carbon und Silicium eng an die Gruppe der elektronegativen Diode an. Das Boron zeigt in seinem chemischen Verhalten entschieden den Charakter eines Triods, ist aber im isolirten Zustand, d. h. als Element dem Silicium und Carbon so ähnlich, dass es gleichsam den Uebergang von der einen zu der andern Gruppe bildet. Ausserdem kommt das Boron auch in vielen Mineralien neben dem Silicium zugleich vor. Diess sind die Gründe, weshalb das Boron in diese Gruppe, d. h. neben das Carbon und Silicium gestellt wird. *

Carbon.

Mgt: 12 = C; Atgt: 6 = [*C*].

Theoretische Gasdichte in den Verbindungen : 12.

Syn. **Kohlenstoff, Carbonium.**

Die Natur des Carbons als Element wurde zuerst von *Lavoisier* dargethan. Er erkannte, dass der durchsichtige, krystallisirte, die Elektricität nicht leitende Diamant, der metallglänzende, undurchsichtige, krystallisirte, die Elektricität sehr gut leitende Graphit und die schwarze, amorphe, die Elektricität leitende Kohle ein und dieselbe Materie ist. — Man nennt dieses Element im Deutschen Kohlenstoff, im Französischen Carbone und im Englischen Carbon. Aus Gründen, welche beim Oxygen und Nitrogen erörtert wurden, werden wir auch hier der Benennung Carbon vor dem deutschen Namen Kohlenstoff den Vorzug geben.

Vorkommen. Das Carbon ist eines der verbreitetsten Elemente. Als Diamant findet es sich auf Borneo, in Brasilien und Ostindien. Der Diamant kommt dort meistens im Alluvium und im Sande der Flüsse vor, theils aber auch, jedoch nur selten, eingewachsen im Itacolumit (einem quarzreichen Glimmerschiefer). Als Graphit bildet es oft grössere Lager, im Granit, Gneis und Urkalk. — In grösster Menge kommt das Carbon in Verbindung mit andern Elementen, besonders mit Oxygen und gewissen Metallen, in den Carbonaten vor. Von diesen ist das Calciumcarbonat bei weitem das wichtigste, indem es ganze Gebirgsarten, die Kalksteingebirge, den Muschelkalk, Jurakalk etc. bildet. Hierher gehört auch der Marmor, die Kreide, der Tuff- und Tropfstein. Ausser diesen Gesteinen finden sich noch viele Carbonate als Mineralien. In der Atmosphäre ist das Carbon in Verbindung mit Oxygen als gasförmiges Carbondioxyd, gewöhnlich Kohlensäure genannt, enthalten. Ferner ist es ein nie fehlender Bestandtheil aller organisirten Körper und der daraus abstammenden Producte.

* Neben diesen Gründen, die nicht sehr triftig sind, möge als Hauptgrund der gelten, dass bei dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft keine geeignetere Stelle für das Boron zu finden sein möchte.

Physik. Eigenschaften.

Physik. Eigenschaften. 1. als Diamant. Der Diamant krystallisirt im regulären System und zwar als Oktaëder. Die Krystalle haben gewöhnlich gekrümmte Flächen und Kanten und sind nach den Flächen des Oktaëders spaltbar. Er hat einen ausgezeichneten, eigenthümlichen Glanz und das grösste Lichtbrechungsvermögen. * In der Regel ist der Diamant farblos, doch kommen auch blaue, grünliche, rothe, gelblich braune, sogar schwarze Diamanten vor. Der Diamant ist der härteste aller Körper.**— Der Diamant leitet die Elektricität nicht. Durch Reiben wird es aber wie alle Nichtleiter elektrisch. Sein specifisches Gewicht ist 3,5. — Bei Luftabschluss wird der Diamant durch gewöhnliche Glühhitze nicht verändert, aber durch die Wärme, welche zwischen den Polspitzen einer sehr starken elektrischen Batterie entwickelt wird, geht er in Graphit über. — Bei Luftzutritt erhitzt oxydirt er sich zu Carbondioxyd. (Siehe weiter unten).

2. als Graphit. Der Graphit ist grauschwarz, metallglänzend und völlig undurchsichtig, sehr weich, etwas fettig anzufühlen und abfärbend; theils dicht, theils glimmerartig blättrig, zuweilen in sechsseitigen Tafeln, d. h. im hexagonalen System krystallisirt. Das Carbon ist also, da es als Diamant im regulären System auftritt, ein ausgezeichnetes Beispiel von Dimorphie. — Das specifische Gewicht des Graphits ist 2,5. Er leitet die Elektricität sehr gut. Bei Luftabschluss in der Hitze unveränderlich. In Oxygengas erhitzt, verbrennt er zu Carbondioxyd, jedoch nur sehr schwierig.

Künstlich kann der Graphit durch Schmelzen von Eisen mit Kohle erhalten werden. Das geschmolzene Eisen nimmt das Carbon auf und dieses scheidet sich dann beim Erstarren des Eisens als Graphit aus. Auf diese Weise entsteht der sogenannte Hohofengraphit.

Der natürlich vorkommende Graphit wird seiner abfärbenden Eigenschaft wegen zur Fabrikation der Bleistifte verarbeitet, auch dient er zu feuerfesten Tiegeln (Passauer Tiegeln) und als Farbe, um Gegenständen das Aussehen von Gusseisen zu geben.— In der Galvanoplastik wird er benutzt, um die Elektricität nicht leitende Gegenstände, auf welchen ein metallischer Niederschlag hervorgebracht werden soll, mit einer leitenden Oberfläche zu versehen.

3. als amorphes Carbon, gewöhnliche Kohle. — Die meisten organischen Stoffe hinterlassen, wenn sie bei Luftabschluss geglüht werden, einen grossen Theil ihres Carbons als schwarze amorphe Kohle. Das äussere Ansehen der Kohle ist sehr verschieden, je nach den Stoffen, aus welchen sie erhalten wurde. — Verkohlen die Stoffe, ohne vorher zu schmelzen, so zeigt die Kohle noch die Form der angewandten Materialien, wie diess z. B. bei der

* Von der starken Lichtbrechung hängt das ausgezeichnete Farbenspiel ab, welches die geschliffenen Diamanten vor allen andern Edelsteinen kennzeichnet.

** Auf diesen Eigenschaften beruht die ausgedehnte Anwendung des Diamanten zum Glasschneiden (Spalten). Wesentlich für diese Anwendung sind die gebogenen Krystallkanten. Diamantsplitter spalten das Glas nicht, sondern ritzen dasselbe bloss oberflächlich.

Wegen seiner Härte kann der Diamant nur durch sein eignes Pulver geschliffen werden. Man erhält das Diamantpulver durch Zerstossen von Ausschussdiamanten in Stahlmörsern.

Holzkohle der Fall ist. Schmelzen aber die Stoffe bei ihrer Verkohlung, wie z. B. Steinkohle, Zucker, eingetrocknetes Fleisch oder Blut, Horn etc., so hinterbleibt eine blasige, glänzende schwarze Kohle, welche, wenn die Verkohlung in sehr hoher Temperatur vorgenommen wird, ein fast metallglänzendes Ansehen hat, wie z. B. die Coaks (die Rückstände bei der Steinkohlendestillation).

In ganz fein zertheiltem Zustand scheidet sich die Kohle bei der Zersetzung ihrer gasförmigen Verbindungen ab. Hierher gehört das Lampenschwarz und der Kienruss. Wird der Russ, welchem noch brenzliche Oele anhängen, noch einmal geglüht, so hinterbleibt ganz reines amorphes Carbon. Die aus pflanzlichen oder thierischen Theilen erhaltene Kohle ist noch mit den Aschenbestandtheilen derselben, welche erst beim Verbrennen der Kohle zum Vorschein kommen, gemengt.

Die amorphe Kohle ist wie das Carbon überhaupt unschmelzbar. In sehr hoher Hitze geht sie aber in Graphit über. Sie ist ein schlechter Wärmeleiter, leitet aber die Elektricität gut. — An der Luft erhitzt verbrennt das amorphe Carbon weit leichter als Graphit und Diamant.

Die amorphe Kohle hat wie alle porösen Körper in ganz besonders hohem Grade die Eigenschaft, Gase zu absorbiren, auf ihrer Oberfläche zu condensiren. Lässt man z. B. zu Ammoniak, welches in einer Röhre über Quecksilber abgeschlossen ist, ein Stückchen frisch ausgeglühte Kohle treten, so wird das Ammoniak verdichtet und das Quecksilber steigt in Folge dessen ziemlich rasch empor. — Bei dieser Verdichtung wird eine entsprechende Menge Wärme frei und diese kann, wenn man grössere Mengen Kohlenpulvers der Luft aussetzt, so intensiv werden, dass Selbstentzündung eintritt. — Die poröse Kohle hat ferner die Eigenschaft, Stoffe der verschiedensten Natur aus ihren Lösungen anzuziehen und auf sich zu befestigen, so namentlich gefärbte und riechende Stoffe organischen Ursprungs. Auf dieser Eigenthümlichkeit beruht die wichtige Anwendung der Kohle zum Entfärben gefärbter Flüssigkeiten, zur Wegnahme des Geschmacks von faulem Wasser etc.

Lässt man z. B. einen Kaffeeaufguss, braunes Bier, eine Lösung von Indigo oder Rothholz längere Zeit mit Kohlenpulver in Berührung, und filtrirt dann, so läuft, wenn hinreichend Kohlenpulver angewandt wurde, die Flüssigkeit farblos durchs Filter. Besonders wirksam in dieser Beziehung ist die Thier- oder Knochenkohle, Beinschwarz (bei Luftabschluss geglühte und feingepulverte Knochen). — Die grossartigste Anwendung findet die amorphe Kohle zu diesem Zweck in der Zuckerraffination. — Als Heil- und Reinigungsmittel findet die Kohle bei fauligen Wunden und Geschwüren Anwendung.

(Der Anthracit, die Steinkohle, die Braunkohle sind Ueberreste von Pflanzen und aus diesen durch eine Art Verkohlungsprocess, einer langsamen, Jahrtausende andauernden Verwesung hervorgegangen. Sie enthalten neben viel Carbon auch nicht unbedeutende Mengen von Hydrium und Oxygen. Beim Erhitzen entweicht das Hydrium theils mit dem Oxygen verbunden als Wasser, theils mit einem Theile des Carbons in Form der sogenannten Kohlenwasserstoffe. — Zurück bleibt Carbon, vermengt mit mehr oder weniger Mineralstoffen — Coaks —).

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Mit Chlor und überhaupt den Monoden vereinigt sich das Carbon unter keiner Bedingung direct. — Wird es bei Gegenwart von Oxygen erhitzt, so verbrennt es je nach Umständen zu Carbondioxyd: $C O_2$ oder Carbonmonoxyd: C O. Ganz ähnlich verhält sich das Carbon zu Schwefel. Wird es in Schwefelgas erhitzt, so verbrennt es ebenfalls entweder zu Carbondisulfid oder Carbonmonosulfid.

Werden oxygenhaltige Körper mit Kohle gemengt erhitzt, so wird denselben in der Regel das Oxygen entweder ganz oder theilweise entzogen. So entsteht bei der Einwirkung von Kohle auf Hydriumsulfat Wasser, Schwefeldioxyd und Carbondioxyd; bei der von Kohle auf Phosphorpentoxyd, wie wir oben gesehen haben, Phosphor und Carbonmonoxyd. Auch werden fast sämmtliche Metalloxygenverbindungen durch Kohle reducirt. Kupferoxür giebt Kupfer und Carbondioxyd: 2 $Cu_2 O$ u. C giebt 4 Cu u. $C O_2$. Andere Oxüre, zu deren Zersetzung höhere Temperatur erforderlich ist, geben Metall und Carbonmonoxyd: $Me_2 O$ u. C giebt 2 Me u. C O. Auch das Hydriumoxür wird in der Glühhitze durch Kohle zersetzt, indem sich Hydriumgas und Carbonmonoxyd bildet: $H_2 O$ u. C geben 2 H u. C O. — Auf diesem Verhalten der Kohle zu den Metalloxyden beruht ihre wichtige Anwendung in der Metallurgie.

A. Verhalten des Carbons zu den elektropositiven Elementen.

Das Carbon vereinigt sich mit mehreren Elementen direct; aber bis jetzt sind nur sehr wenig Verbindungen nach festen Verhältnissen bekannt. Am besten untersucht ist das Verhalten des Carbons zum Eisen. (Siehe dort). — Mit Hydrium kann das Carbon auf keine Weise direct vereinigt werden; und das dem Hydriumoxür und Hydriumsulfür entsprechende Hydriumcarbür: $H_2 C$ ist überhaupt noch ganz unbekannt. — Auf indirectem Wege besonders durch Eiwirkung verschiedener Agentien auf Körper der organischen Natur, oder auf daraus abstammende Verbindungen, kann aber eine Unzahl Hydrium-Carbonverbindungen, welche wir im Allgemeinen H y d r o c a r b ü r e nennen, erhalten werden. — Das Verhalten, welches das Hydrium und Carbon in dieser Beziehung zeigen, ist so eigenthümlicher Natur, dass sich mit keinem der übrigen Elemente Analogien auffinden lassen, und da diese Eigenthümlichkeiten sich ohne die Kenntniss der übrigen Elemente und deren Verbindungen nicht darthun lassen, so werden wir die Betrachtung der Hydrocarbüre und ihrer Verbindungen nach der Betrachtung der übrigen Elemente in einem eigenen Abschnitt folgen lassen.

B. Verhalten des Carbons zu den elektronegativen Elementen.

a. Carbon und die elektronegativen Diode.

Methodologische Rücksichten machen es räthlich, bei diesem Elemente das Verhalten derselben zu den übrigen elektronegativen Dioden vor seinem Verhalten zu den elektronegativen Monoden zu besprechen.

α. O x y g e n u n d C a r b o n.

Beide Elemente vereinigen sich nach zwei Verhältnissen: zu Carbonmonoxyd und Carbondioxyd.

Carbonmonoxyd: C O; Carbonoxyd, Kohlenoxyd: [*C O*].* Das Carbonmonoxyd kann auf sehr verschiedene Weise erhalten werden. Es bildet sich immer, wenn Kohlen bei unzureichendem Luftzutritt verbrennen, wobei es sich dann in der Regel als blaue Flämmchen, welche von dem verbrennenden Oxyde herrühren, zu erkennen giebt.

Darstellung. Man erhält das Carbonmonoxyd, wenn man durch eine Röhre, welche glühende Kohlen enthält, Carbondioxyd leitet: C u. $C O_2$ giebt 2 C O. Am einfachsten erhalten wird das Carbonmonoxyd durch Erhitzen von Hydriumoxalat, $H_2 C_2 O_4$ (gewöhnlich Oxalsäure genannt) mit Hydriumsulfat.

Wird das Hydriumoxalat für sich durch Wärme zersetzt, so spaltet es sich zunächst in Carbondioxyd und Hydriumformiat: $H_2 C_2 O_4$ giebt $C O_2$ u. H (H C) O_2; das Hydriumformiat: H (H C) O_2 zerfällt im Momente der Bildung selbst zum grössten Theil in Hydriumoxür und Carbonmonoxyd: H (H C) O_2 giebt $H_2 O$ u. C O; aber ein Theil des Formiats entgeht der Zersetzung. Ist nun aber beim Erhitzen des Hydriumoxalats zugleich Hydriumsulfat zugegen, welches, wie wir oben sahen, wenn es mit Stoffen in Berührung kommt, welche die Bestandtheile des Wassers enthalten, auf dieselben zersetzend einwirkt, und sogenanntes Krystallwasser aufnimmt, so wird dadurch die vollständige Zersetzung des Hydriumformiats bewirkt, so dass das Hydriumoxalat sich gleichsam geradeauf in Hydriumoxür, Carbondioxyd und Carbonmonoxyd spaltet: $H_2 C_2 O_4$ u. $H_2 S O_4$ giebt $H_2 S O_4 + H_2 O$ u. $C O_2$ u. C O. — Das Carbonmonoxyd und Carbondioxyd entweichen als Gase. Bringt man dieses Gasgemenge in Berührung mit irgend einem eleptropositiven Oxüre, z. B. Natriumhydrat, so vereinigt sich mit demselben das Carbondioxyd zu Natriumcarbonat und das Monoxyd bleibt rein zurück.

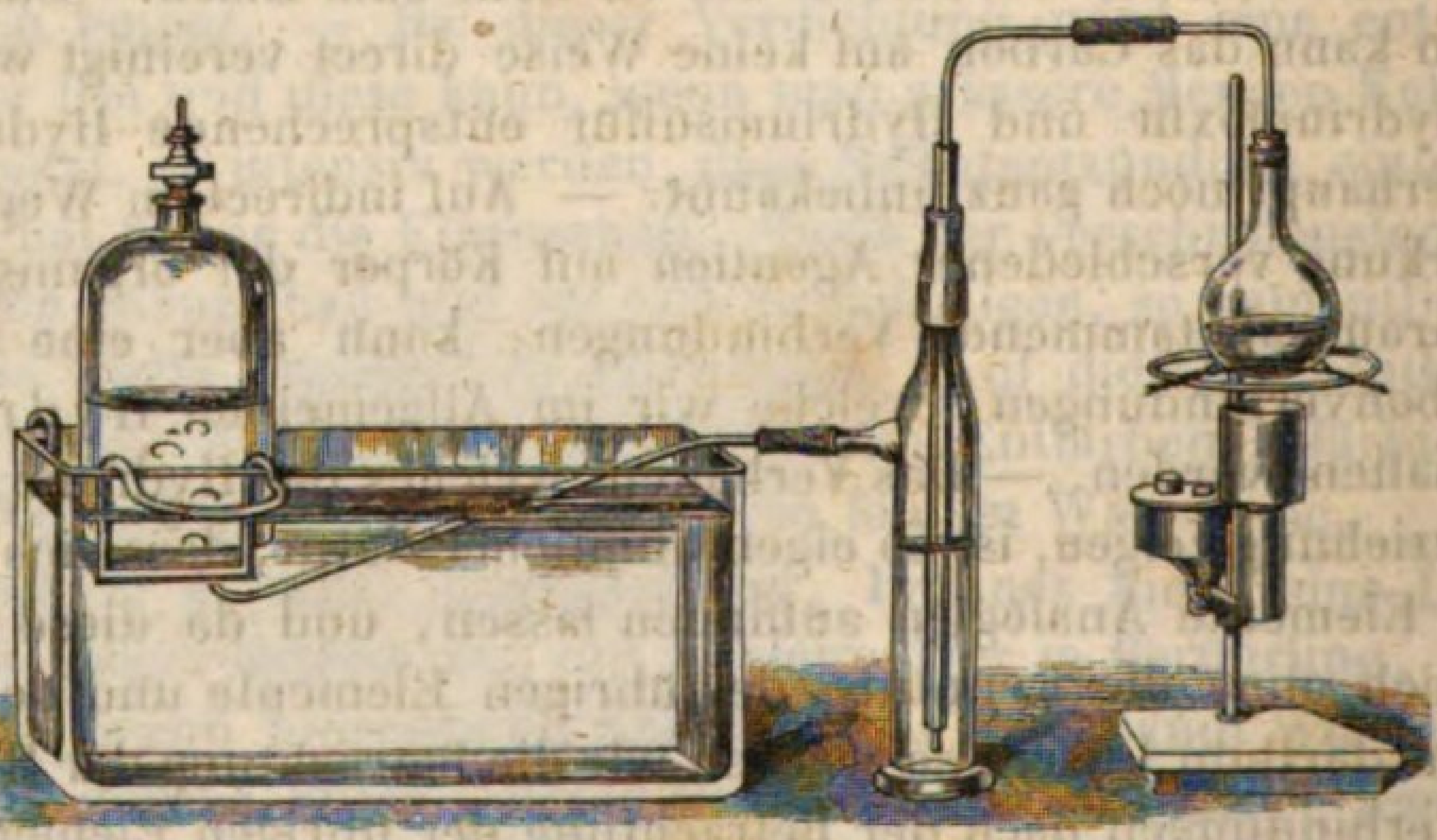


Fig. 122.

Man übergiesst in einem Glaskolben, Figur 122, Oxalsäure mit ihrem 5- bis 6fachen Gewicht Schwefelsäure** und erwärmt gelinde. Die sich entwickelnden Gase leitet man durch ein Waschflasche, welche Natronlauge enthält.*** Die Na-

* Die atomistische Formel stimmt hier mit der Polarformel überein, aber das Atomgewicht ist nur halb so gross als das Mischungsgewicht, da sowohl das Atomgewicht des Oxygens als das des Carbons nur die Hälfte der entsprechenden Mischungsgewichte betragen.

** Der Glaskolben muss so geräumig sein, dass er durch die Beschickung höchstens bis zu $\frac{1}{3}$ gefüllt ist, da die Zersetzung unter nicht unbedeutendem Schäumen vor sich geht.

*** Es ist zweckmässig, in die Flasche zugleich kleine Bimssteinstücke zu geben. Durch diese werden die Gasblasen zertheilt, wodurch vollkommene Reinigung erzielt wird.

tronlauge nimmt das Carbondioxyd auf und das entweichende reine Carbonmonoxyd kann in einer pneumatischen Wanne über Wasser aufgefangen werden.

Eigenschaften. Das Carbonmonoxyd ist ein farbloses, permanentes Gas. Seine Dichte ist 14. Durch den Versuch wurde sie als 14,01 (auf Luft = 1 bezogen als 0,9698) gefunden. Wie weiter unten gezeigt werden wird, ist in 1 Volum dieser Oxycarbonverbindung $\frac{1}{2}$ Vol. Oxygen enthalten. Ziehen wir von dem Gewichte eines Volums dieses Oxyds das Gewicht des in ihm enthaltenen halben Volums Oxygen ab, so ergiebt sich das Gewicht des in 1 Vol. Oxyd enthaltenen Carbons als 14 — 8 = 6. — Beim Carbondioxyd wird dargethan werden, dass die Gasdichte des Carbons in seinen Verbindungen nothwendig als 12 angenommen werden muss; und es entsprechen daher einem halben Volumen 6 Gewichtstheile, woraus nun wiederum folgt, dass in der in Rede stehenden Oxycarbonverbindung 1 Vol. Oxygengas mit 1 Vol. Carbongas ohne Condensation vereinigt ist. Wir geben daher der Verbindung die Formel: C O und nennen sie Carbonmonoxyd. Ihr Mischungsgewicht ist 28 und entspricht, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases: $\frac{28}{2} = 14$. Der gewöhnliche Name der Verbindung ist Kohlenoxyd.

Eigenschaften.

Wird das Carbonmonoxyd mit Oxygen gemengt und entzündet, so vereinigen sich beide Gase unter Explosion zu Carbondioxyd. Auf diese Weise lässt sich durch Verpuffen des Carbonoxyds mit Oxygen im Eudiometer leicht die Zusammensetzung des Oxyds darthun. Angenommen, man hätte in dem Eudiometer zu 100 Raumtheilen Carbonoxyd 75 Raumtheile Oxygen gebracht, und gefunden, dass nach dem Durchschlagen des elektrischen Funkens durch die 175 Raumtheile des Gasgemenges nur noch 125 Raumtheile vorhanden sind. — Dieses Gas muss ein Gemenge sein von dem entstandenen Carbondioxyd und dem überschüssig zugefügten Oxygengas. Lässt man zu demselben nun etwas conc. Natriumhydratlösung treten, so nimmt dieselbe das Carbondioxyd auf, indem Natriumcarbonat entsteht, und zurück bleibt reines Oxygengas und zwar wird dasselbe genau 25 Raumtheile betragen. Werden diese 25 Raumtheile von den nach der Verpuffung rückständigen 125 Raumtheilen abgezogen, so ergiebt sich, dass durch die Verpuffung 100 Raumtheile Carbondioxyd entstanden waren, und ähnlich ergiebt sich aus den rückständigen 25 Raumtheilen Oxygen, dass zur Erzeugung dieser 100 Raumtheile Carbondioxyd 75 — 25 = 50 Raumtheile verbraucht worden sind. — Es vereinigen sich also 100 Raumtheile Carbonmonoxyd mit 50 Raumtheilen Oxygen zu 100 Raumtheilen Carbondioxyd, oder, was dasselbe ist, 1 Raumtheil Monoxyd mit $\frac{1}{2}$ Raumtheil Oxygen zu 1 Raumtheil Dioxyd. Da nun, wie sich beim Carbondioxyd herausstellen wird, in 1 Vol. Dioxyd 1 Vol. Oxygen enthalten ist, so folgt, dass 1 Vol. Carbonoxyd $\frac{1}{2}$ Vol. Oxygen enthält. — 1 Vol. Carbonmonoxyd entspricht 14 Gewichtstheilen, werden davon 8 Gewichtstheile (welche dem in Vol. Oxyd enthaltenen halben Vol. Oxygen entsprechen) abgezogen, so ergiebt sich, dass in 14 Gewichtstheilen Oxyd 6 Gewichtstheile Carbon enthalten sind. Das Carbonmonoxyd enthält daher auf 3 Gwthe. Carbon 4 Gwthe. Oxygen oder 42,86 Proc. Carbon und 57,14 Proc. Oxygen.

Das Carbonmonoxyd ist geruchlos. Es kann die Verbrennung und Respiration nicht unterhalten. Kleinere Thiere sterben sogleich in dem Gase. Schon sehr geringe Mengen des Oxyds, welche der Luft beigemengt sind, erregen Kopfweh, Schwindel und Anwandlung zur Ohnmacht, und einige Procente des Oxyds in der Luft sind schon hinreichend, den Tod herbeizuführen. Das Carbonmonoxyd wirkt daher direct giftig.

Das aus einer Oeffnung ausströmende Carbonmonoxyd verbrennt, wenn es entzündet wird, mit schön blauer Flamme zu Carbondioxyd. Soll das Gas von selbst weiter brennen, so darf dasselbe nicht unter zu hohem Druck ausströmen. Fängt man das Gas in einer Glocke auf, welche mit einem Hahn versehen ist, wie diess die Figur 122 zeigt, so kann man durch geeignetes Senken der Glocke den Druck, unter welchem das Gas durch den Hahn entweicht, nach Belieben reguliren. — Ist die Entwicklung gehörig im Gange, so kann, wenn an die Waschflasche eine Ausströmungsröhre angefügt wird, das Gas direct entzündet werden. Wenn, wie oben bemerkt, in der Waschflasche die Gasblasen durch Bimssteinstücke zertheilt werden, so erhält man eine ruhige stetige Flamme. — Füllt man eine Glocke oder einen Cylinder ganz mit Gas und entzündet dasselbe während man den Cylinder umkehrt, so verbrennt es mit grosser blauer Flamme.

Wasser absorbirt von dem Gase nur $\frac{1}{30}$ Volum.

Es ist hauptsächlich das Auftreten des Carbonmonoxyds, welches die Unglücksfälle veranlasst, wenn Kohlen in geschlossenen Räumen, Zimmern, verbrennen. Die bläuliche Flamme der brennenden Kohle rührt, wie schon erwähnt, von verbrennendem Carbonoxyd her. Die Kohlen verbrennen durch das Oxygen der Luft zunächst zu Carbondioxyd und dieses wird unter gewissen Umständen durch die übrigen glühenden Kohlen, wenn diese nicht ebenfalls sogleich mit Luft in Berührung treten, zu Monoxyd reducirt, welches, wenn es beim Emporsteigen noch heiss genug mit der Luft über den Kohlen in Berührung kommt, wieder zu Dioxyd verbrennt.

Setzt man ein Gemenge von Carbonmonoxyd und Chlor dem Sonnenlichte aus, so vereinigen sich beide Körper zu Carbonoxychlorid: $C\,O(Cl_2)$. Näheres über diesen höchst interessanten Körper wird nach der Betrachtung des Carbondioxyds mitgetheilt werden.

Lässt man Kaliumhydrat und Carbonmonoxyd bei 100° auf einander einwirken, so vereinigen sich beide Körper zu Kaliumformiat: $K\,(H\,C)\,O_2$. Wird das Kaliumformiat mit Hydriumsulfat behandelt, so erhält man Kaliumsulfat und Hydriumformiat: $H,(H\,C)\,O_2$, die gewöhnliche Ameisensäure. — Unterwirft man das Bariumformiat: $Ba\,(H\,C)\,O_2$ der trocknen Destillation, d. h. zersetzt man dasselbe in einer Retorte durch Hitze, so hinterbleibt Bariumcarbonat unter Entwicklung mehrerer Hydrocarbüre, wie Hydrium-Methyl: $H,(H_3\,C)$, Aethylen: $H_4\,C_2$, Propylen: $H_6\,C_3$ etc. Wir werden auf diese interessanten Körper unter der speciellen Betrachtung der Hydrocarbüre zurückkommen.

Carbondioxyd: $C\,O_2$; Kohlensäureanhydrid, Kohlensäure, *Acidum carbonicum:* $[C\,O_2]$. — Dieser wichtige Körper bildet einen nie fehlenden Bestandtheil der atmosphärischen Luft und zwar ist in 2500 Raum-

theilen ungefähr 1 Raumtheil oder in 100 Raumtheilen 0,041 Raumtheile Carbondioxyd enthalten. Ausserdem enthalten alle Brunnen-, Quell- und Flusswasser so wie auch das Seewasser mehr oder weniger Carbondioxyd gelöst.

Das Carbondioxyd entsteht immer, wenn carbonhaltige Körper bei hinreichendem Luftzutritt verbrennen, oder wenn dieselben mit leicht reducirbaren Oxyden erhitzt werden.

Eine einzelne brennende Kohle erlischt nach und nach, indem sie sich mit Asche bedeckt, welche die Luft theilweise abhält, wodurch die Verbrennung verlangsamt und somit nicht mehr die nöthige Hitze zur weitern Verbrennung entwickelt wird. Wird aber auf die Kohle geblasen, wodurch sowohl die Asche entfernt, als mehr Luft zugeführt wird, so verbrennt die Kohle vollständig zu Carbondioxyd. (Anwendung des Blasebalgs und der Windöfen). Bringt man ein Stückchen an einen Draht befestigte glimmende Kohle Figur 123 in eine mit Oxygengas gefüllte Flasche, so verbrennt dieselbe mit lebhaftem Glanze zu Carbondioxyd. Es ist in diesem Falle der Kohle das Oxygen in fünfmal dichterem Zustand, wie in der atmosphärischen Luft geboten, wodurch die Verbrennung so lebhaft wird, dass die Aschentheilchen durch das Carbondioxyd mit weggeführt werden.

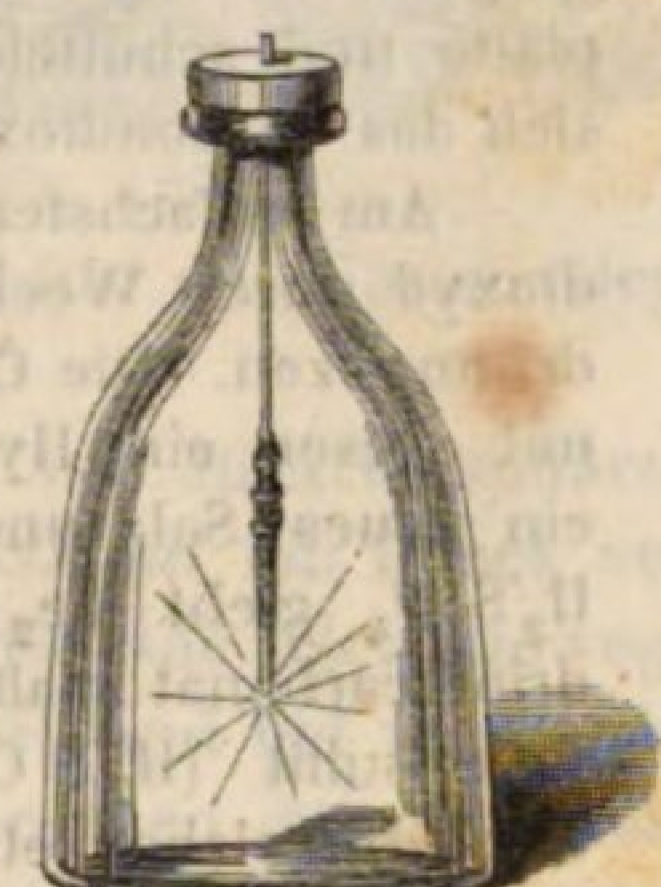


Fig. 123.

In ganz ähnlicher Weise kann die Verbrennung des Diamants bewerkstelligt werden. Man befestigt denselben mit Gypsbrei auf einem Stückchen eines Thonpfeifenrohrs, welches an einem umgebogenen Draht steckt, der an dem einen Ende eine Korkscheibe trägt, Figur 124. Da der Diamant nur sehr schwierig verbrennt, so muss er vor dem Einführen in das Oxygengas möglichst stark erhitzt werden. Man erwärmt ihn zu dem Ende, damit er nicht zerspringe, zuerst vorsichtig in einer gewöhnlichen Weingeistflamme, erhitzt ihn dann, am besten in einer mit Oxygen angeblasenen Aetherflamme und führt ihn, wenn er sich im vollen Glühen befindet, raschin das Oxygengas ein. Der Diamant verbrennt verhältnissmässig nur sehr langsam, aber mit sehr intensivem Lichte. (Schon im Jahre 1694 wurde die Verbrennung eines Diamants von der Akademie in Florenz im Focus eines Brennspiegels vorgenommen).

Das bei der Verbrennung der Kohle und des Diamants entstandene Carbondioxyd lässt sich leicht durch sein Verhalten zum Kalkwasser (eine Lösung von Calciumhydrat) zur Anschauung bringen. Giesst man in die Flaschen, in welchen die Verbrennungen vorgenommen worden sind, Kalkwasser und bringt man nun durch Schütteln das Carbondioxyd mit diesem in Berührung, so bildet sich Wasser und Calciumcarbonat, welches sich durch eine weisse milchige Trübung zu erkennen giebt: CO_2 u. $2\ CaHO$ giebt H_2O u. Ca_2CO_3.



Fig. 124.

Als Beispiel einer Bildung des Carbondioxyds durch Reduction von Metalloxyden mittels Kohle möge folgender Versuch dienen. In dem Glasröhrchen über der Lampe Figur 125 befindet sich ein inniges Gemenge ganz fein gepulverter Kohle und Kupferoxür. Man erwärmt das Gemenge zuerst nur gelinde (um es vollständig zu trocknen) und steigert dann die Hitze bis zum Glühen. Es bildet sich Carbondioxyd, welches entweicht und über warmem Wasser aufgefangen werden kann, und metallisches Kupfer bleibt zurück: $2\ Cu_2O$ u. C geben $4\ Cu$ u. CO_2. (Hat in dem Röhrchen einmal die Reaction begonnen, so geräth durch die

Reactionshitze der ganze Inhalt in sehr lebhaftes Erglühen, und die Carbondioxydbildung geht auch ohne weiteres Erhitzen von Aussen sehr rasch von statten). — Ist die Reaction zu Ende, so verschliesst man den Cylinder noch unter Wasser mit einer Glasplatte, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne und giebt ihm eine aufrechte Stellung. — Führt man in das Gas einen brennenden Span ein, so erlischt derselbe augenblicklich. Giesst man etwas Kalkwasser in den Cylinder, bedeckt wieder mit der Glasplatte und schüttelt, so giebt sich das Carbondioxyd durch das sich bildende Calciumcarbonat zu erkennen.

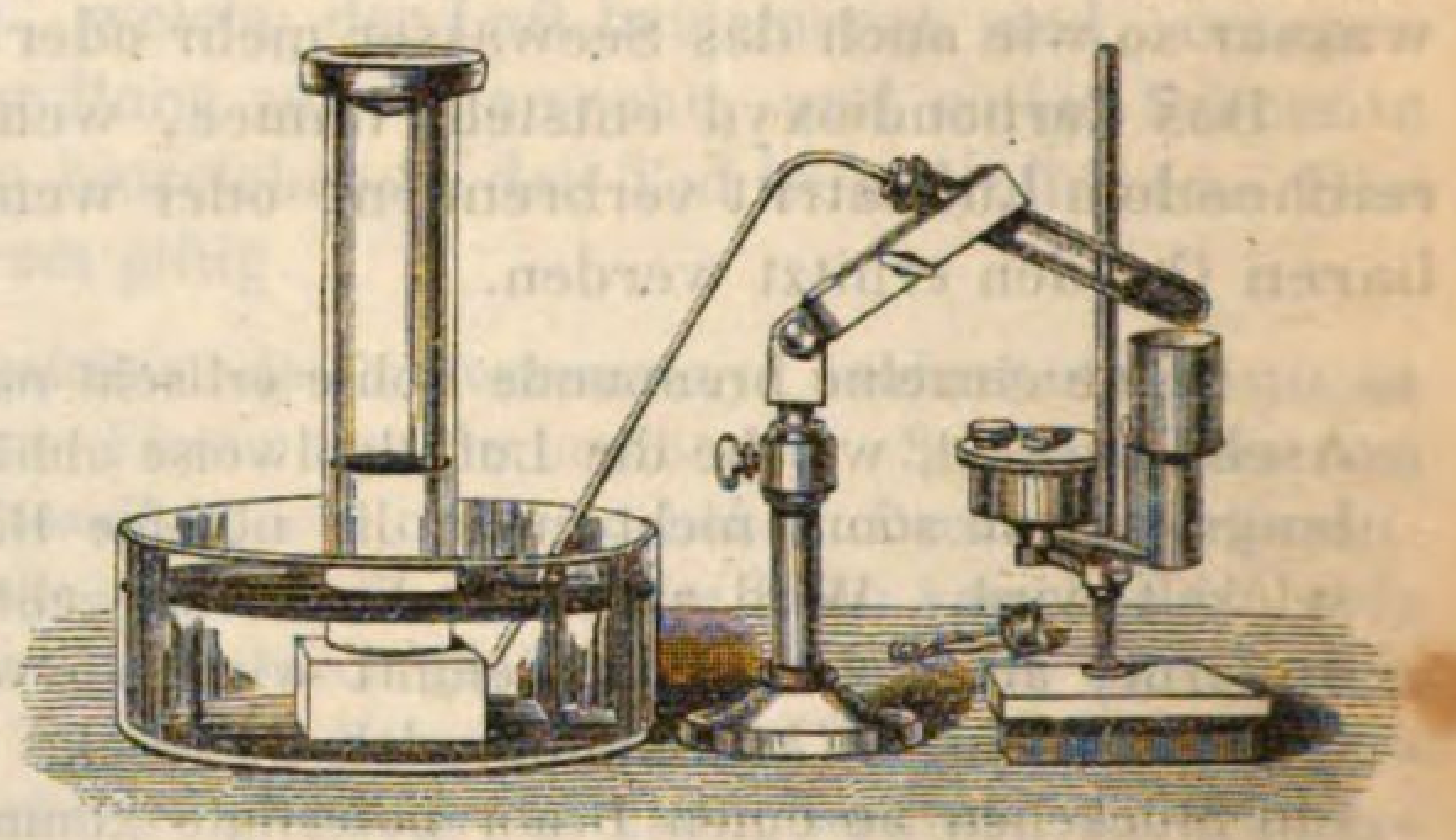


Fig. 125.

Am einfachsten aber und in jeder beliebigen Menge erhält man das Carbondioxyd durch Wechselzersetzung der den Sulfiten analogen Carbonate mit Hydriumsalzen. Die Carbonate haben die generelle Formel: $Me_2C\,O_3$. Lässt man mit diesen ein Hydriumsalz in Wechselwirkung treten, so entsteht zunächst ein neues Salz und Hydriumcarbonat: $Me_2C\,O_3$ u. $H_2S\,O_4$ giebt $Me_2S\,O_4$ u. $H_2C\,O_3$; allein das Hydriumcarbonat spaltet sich noch leichter wie das Hydriumsulfit ($H_2S\,O_3$) in Hydriumoxür und Carbondioxyd, welches letztere dann gasförmig entweicht. — Uebergiesst man z. B. in einem Cylinder Figur 126 eine conc. Lösung von Kaliumcarbonat mit Hydriumsulfat, so entweicht unter stürmischem Aufbrausen das Carbondioxyd und aus der im Cylinder zurückbleibenden Lösung krystallisirt nach Kurzem Kaliumsulfat aus: $K_2C\,O_3$ u. $H_2S\,O_4$ giebt $K_2S\,O_4$ u. H_2O u. $C\,O_2$.



Fig. 126.

Darstellung. Man stellt das Carbondioxyd fast ausschliesslich durch die Einwirkung von Hydriumchlorür auf Calciumcarbonat dar: $Ca_2C\,O_3$ u. $2\,H\,Cl$ geben $2\,Ca\,Cl$ u. H_2O u. $C\,O_2$. — Man bringt zu dem Ende Kalkstein oder noch besser Marmor* (das reinste Calciumcarbonat) in Stücken in eine mit einer Trichterröhre versehene Entwicklungsflasche Figur 127 und übergiesst denselben mit Wasser. Fügt man nun durch die Trichterröhre Salzsäure zu, so beginnt sogleich die Gasentwicklung. Wird ganz reines Gas verlangt, so lässt man das aus der Flasche entweichende Gas durch eine wasserenthaltende Waschflasche streichen. Das Carbondioxyd wird über warmem Wasser oder über Quecksilber aufgefangen. Auch kann man mit demselben wegen seines hohen specifischen Gewichts die Gefässe auch direct füllen, wenn man, wie diess beim Chlorgas hervorgehoben wurde, die Gasleitungsröhre bis auf den Boden der aufrecht stehenden Gefässe reichen lässt. — (Man wendet zur Entwicklung von Carbondioxyd aus dem Calciumcarbonat stets Hydriumchlorür

* In Ermangelung von Marmor oder reinem Kalkstein kann man Kreidestücke anwenden. (Nimmt man Kreidepulver, so ist die Entwicklung zu rasch und daher sehr ungleichmässig).

an, weil das entstehende Calciumchlorür in Wasser leicht löslich ist. Würde man statt Hydriumchlorür Hydriumsulfat anwenden, so würde durch das sich bildende schwer lösliche Calciumsulfat das Calciumcarbonat bald mit einer Hülle umgeben, welche die fernere Einwirkung des Hydriumsulfats verhinderte).



Fig. 127.

Physik. Eigenschaften.

Physik. Eigenschaften. Das Carbondioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Die Dichte des Gases ist 22. Durch den Versuch wurde sie als 22,13 (auf Luft = 1 bezogen als 1,529) gefunden. Es sind daher im Carbondioxyd die 2 Vol. Oxygen und das 1 Vol. Carbon auf 2 Volume condensirt, und das Mischungsgewicht: $CO_2 = 44$ entspricht, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases. — 1 Liter des Gases wiegt bei 0° ungefähr 2 Grm.

Bei 0° geht das Carbondioxyd durch einen Druck von 36 Atmosphären in den flüssigen Zustand über, bei 30° ist zur Condensation ein Druck von 73 Atmosphären nothwendig. Das liquide Carbondioxyd ist eine leicht bewegliche farblose sich nicht mit Wasser mischende Flüssigkeit und hat die merkwürdige Eigenschaft, sich für gleiche Temperaturdifferenzen stärker auszudehnen, als das Gas. Es hat überhaupt unter allen Flüssigkeiten den grössten Ausdehnungscoëfficienten. Bei — 8° ist das specifische Gewicht des liquiden Carbondioxyds 0,98, bei 27° 0,72. — Wird das liquide Carbondioxyd bis auf — 70° abgekühlt so erstarrt es zu einer durchsichtigen glasigen Masse.

Führt man in einen, nach einer der oben besprochenen Methoden, mit Carbondioxyd gefüllten Cylinder einen brennenden Span ein, so erlischt derselbe augenblicklich, so wie er in die Mündung des Cylinders gelangt, und man kann den Versuch mit ein und demselben Cylinder beliebig oft wiederholen; denn das Gas hält sich auch in dem offenen Cylinder wegen seiner Schwere verhältnissmässig sehr lange, ohne sich mit der atmosphärischen Luft zu mengen. Man kann das Carbondioxyd sogar in der Weise, wie diess Figur 128 veranschaulicht, wie eine tropfbare Flüssigkeit aus einem Gefäss in ein anderes umfüllen. Dass sich nach dem Umfüllen das Carbondioxyd in dem zweiten Gefässe befindet, giebt sich daran zu erkennen, dass nun in diesem Gefäss der brennende Span erlischt, während er in dem ursprünglich mit Carbondioxyd erfüllten, welches nun Luft enthält, ruhig weiter brennt.



Fig. 128.

Verfertigt man auf dieselbe Weise, wie diess beim Hydriumgas ausführlich besprochen wurde, mittels Carbondioxydgas Seifenblasen, so fallen diese ihrer Schwere wegen sehr rasch zu Boden. Oder füllt man umgekehrt eine möglichst

20*

weite Glasglocke (mit ihrer Mündung nach oben) zur Hälfte mit Carbondioxydgas* und lässt man nun in dieselbe eine mit gewöhnlicher Luft gefüllte Seifenblase fallen, so bleibt dieselbe in der Mitte der Glocke auf der schweren Schicht von Carbondioxyd schweben.

Condensation des Carbondioxyds. Die Condensation des Carbondioxyds wurde bis vor nicht langer Zeit stets nach dem Principe, welches bei der Condensation des Hydriumchlorürs näher beschrieben wurde, bewerkstelligt.** Gegenwärtig hat man bei der Condensation des Carbondioxyds diese Methode ganz verlassen, und bewirkt nun die Verdichtung dadurch, dass man reines Carbondioxyd durch eine Druckpumpe in ein mit Eis abgekühltes starkes Gefäss von Schmiedeeisen einpumpt.



Fig. 129.

Figur 129 zeigt die schmiedeeiserne Flasche im Durchschnitt und ungefähr $\frac{1}{6}$ natürliche Grösse. Die untere Oeffnung, durch welche das Carbondioxyd eingepresst wird, ist mit einem Kegelventil, welches sich nach innen öffnet, verschlossen. Oben trägt die Flasche einen Schraubenhahn, aus welchem, wenn er geöffnet wird, das Carbondioxyd seitlich durch eine feine Oeffnung ausströmt. — Fig. 130 zeigt die Flasche in Verbindung mit der Druckpumpe und dem mit Eis gefüllten Kühlgefäss. Das Carbondioxyd wird durch einen Kautschuckschlauch der Druckpumpe zugeführt. Dasselbe muss vollständig trocken und luftfrei sein. — Vor dem Beginn des Pumpens wird die Flasche gewogen. Nach 2 bis 3 stundenlangem Pumpen schraubt man die Flasche ab, um zu erfahren, wie viel sie an Gewicht zugenommen hat, und wenn die Menge des condensirten Oxyds 350 bis 400 Grm. beträgt, so ist bei einem Apparat, wie sie gewöhnlich in Gebrauch sind, die Operation zu been-

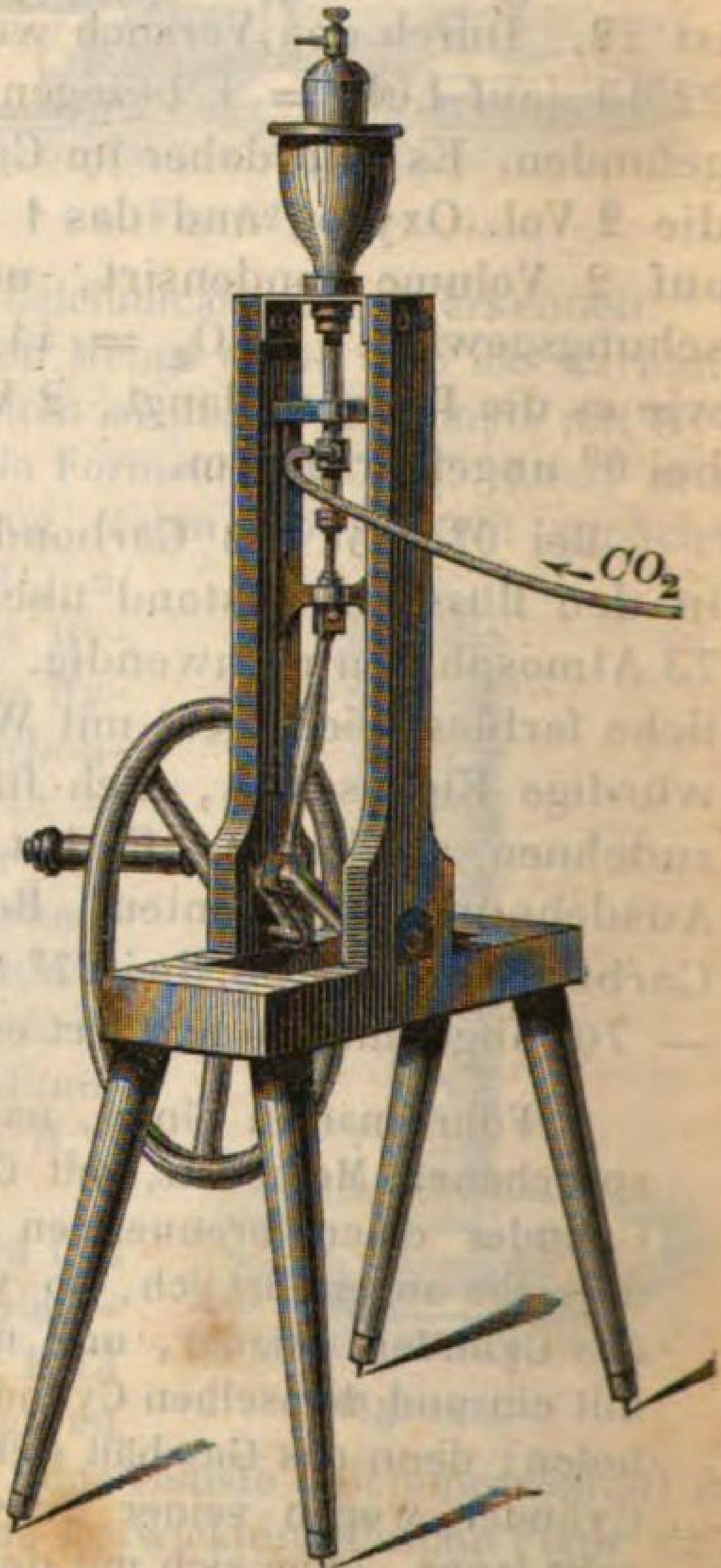


Fig. 130.

* Man leitet das Carbondioxydgas durch die Gasleitungsröhre bis auf den Boden der Glocke und zwar so lange, bis ein brennender Span, den man in die Mitte der Glocke bringt, erlischt.

** Zur Darstellung des liquiden Carbondioxyds im grösseren Maassstab bediente man sich früher Gefässe von Eisen. Man liess in denselben auf sogenanntes doppelt kohlensaures Natron Schwefelsäure einwirken. Das dadurch erzeugte Carbondioxyd wurde durch eine kupferne Röhre in ein zweites eisernes Gefäss geleitet. In dem Entwicklungsgefäss ist nach beendigter Einwirkung eine Temperatur von 35° anzunehmen. Diese entspricht gegen 75 Atmosphären Druck. Das zweite Gefäss wird dagegen in der Regel nicht wärmer als 15 Grad sein, was ungefähr für Carbondioxyd einem Druck von 50 Atmosphären entspricht, wodurch ein sehr rasches Ueberdestilliren bedingt ist. — Durch die Reactionswärme kann es kommen, dass der Druck im Entwicklungsgefäss weit über 100 Atmosphären steigt. Die Operation war daher immer mit Gefahr verbunden, und veranlasste auch in der That schon mehrere Unglücksfälle.

den. Auf die Einzelheiten über den Gebrauch dieses Apparats kann hier nicht näher eingegangen werden.*

Wird nun nach dem Umkehren der Flasche der Hahn geöffnet, so dringt ein Strahl von flüssigem Carbondioxyd heraus. Das Carbondioxyd geht nun sogleich in Gasform über, und durch diese plötzliche Ausdehnung wird so viel Wärme gebunden, dass ein Theil des nachströmenden Oxyds bis zu dem Grade abgekühlt wird, bei welchem es in den starren Zustand, in eine schneeartige Masse, übergeht, und so eine weisse Wolke von starrem Carbondioxyd hervorruft.

Dieser Uebergang in den starren Zustand wird besonders dadurch begünstigt, dass man den aus der Flasche ausströmenden Strahl in einen geschlossenen Raum treten lässt. Gewöhnlich dient dazu eine Büchse von Messingblech, wie sie Figur 131 veranschaulicht. Man bringt die Ausströmungsröhre der Flasche in die seitliche Oeffnung der Büchse. Die Handhaben der Büchse, welche mit einer hölzernen Hülle umgeben sind, sind der Länge nach durchlöchert, so dass durch dieselben der nicht condensirte Antheil des Carbondioxyds entweichen kann.


Fig. 131.

In dieser Büchse sinkt die Temperatur bis auf — 79°, wodurch der grösste Theil der Kohlensäure in die starre Form übergeht. — Wird die Büchse, nachdem man das Carbondioxyd einige Zeit einströmen liess, geöffnet, indem man den Deckel, welcher durch eine Art Bajonnetschluss festgehalten wird, wegnimmt, so findet man sie mit schneeweissem Carbondioxyd gefüllt.

Das starre Carbondioxyd verdunstet verhältnissmässig nur sehr langsam, weil durch die Verdunstungskälte der Uebergang in die Gasform gehemmt wird. Besonders lange verharrt das Carbondioxyd in dem starren Zustand, wenn man es in ein Gefäss, z. B. in ein Proberöhrchen, einstampft.

Uebergiesst man starres Carbondioxyd mit einer Flüssigkeit, welche sich nicht chemisch mit demselben vereinigt und auch bei sehr niederer Temperatur nicht starr wird, so verdampft das Dioxyd viel rascher, weil die zwischen den einzelnen Flocken sich befindliche Flüssigkeit durch die bessere Wärmeleitung in diesem Sinne günstig wirkt, und deshalb eine sehr wirksame Kältemischung darstellt. Wird ein solches Gemenge unter die Luftpumpe gebracht und rasch evacuirt, so kann dadurch die Temperatur bis auf — 100° sinken. — Bedeckt man Quecksilber, welches sich in einem Porzellantiegel befindet, mit schneeartigem Carbondioxyd und fügt dazu so viel Aether, dass eine breiartige Masse entsteht, so erstarrt das Quecksilber in sehr kurzer Zeit.

Nimmt man starres Carbondioxyd zwischen die Finger, so erzeugt es das Gefühl von Hitze und Schmerz und bewirkt nach sehr kurzer Zeit den Brandblasen ganz ähnliche Wunden. Auf die flache Hand kann man das Carbondioxyd aber ohne Nachtheil legen, weil es durch die rasche Verdunstung nicht in directe Berührung mit der Haut kommt, indem es stets von einer Schicht des gasförmigen Oxyds getragen wird.

Ein Gemenge von starrem Carbondioxyd und Aether findet in den Laboratorien als Kältemischung Anwendung, wenn ganz besonders niedrige Temperaturen hervorgebracht werden sollen.

* Diese, wie es scheint, ganz gefahrlose Methode wurde von *Natterer* eingeführt.

Zusammensetzung und Formel des Carbondioxyds. Annähernd kann die Zusammensetzung des Carbondioxyds auf folgende Weise bestimmt werden. Man bringt in einen über Quecksilber mit Oxygen gefülltem Kolben ein an einem langen Platindraht geeignet befestigtes Kohlenstückchen Figur 132 und entzündet dasselbe durch einen Brennspiegel. — Die Kohle verbrennt zu Carbondioxyd und nach dem Erkalten zeigt sich das Volum des Gases im Kolben nicht merklich geändert. Es folgt hieraus, dass in 1 Vol. Carbondioxyd 1 Vol. Oxygengas enthalten ist.

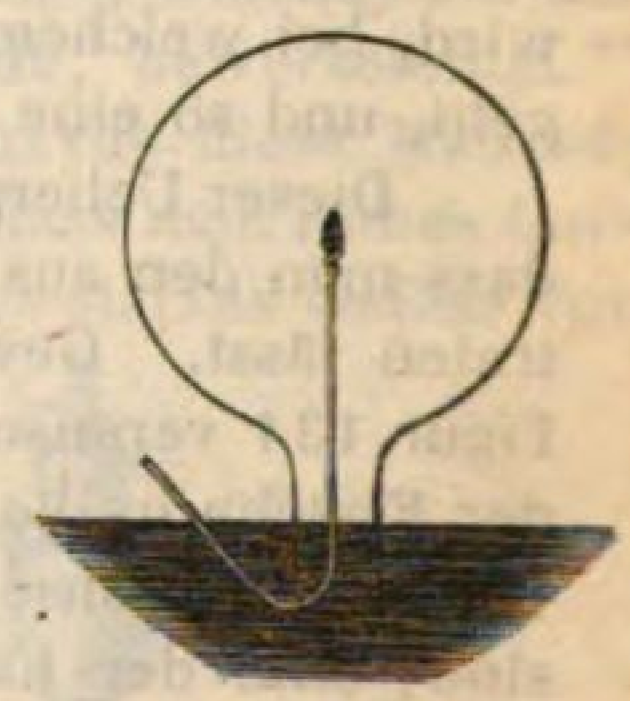


Fig. 132.

Wie oben angegeben, wurde die Dichte des Carbondioxyds zu 22,13 gefunden. Ein Vol. Carbondioxyd entspricht also 22,13 Gwthn. Werden davon die einem Volum Oxygen entsprechenden 16 Gwthe. Oxygen abgezogen, so ergiebt sich, dass in 1 Vol. des Oxyds nahezu 6 Gwthe. Carbon enthalten sind; oder was dasselbe ist, dass 2 Vol. Carbondioxyd auf 2 Vol. oder 2 Mgte. Oxygen 12 Gwthe. Carbon enthalten.

Wie beim Carbonmonoxyd gezeigt wurde, vereinigen sich 2 Vol. Carbonmonoxyd = 28 mit 1 Vol. Oxygen = 16 zu 2 Vol. Carbondioxyd = 44. — Wird angenommen, dass im Carbonmonoxyd 1 Vol. Oxygen mit 1 Vol. Carbongas ohne Condensation vereinigt ist, so ist die Dichte des Carbongases = 12, d. h. 1 Vol. desselben entspricht 12 Gewichtstheilen. — Wird nun auch im Carbondioxyd die Gasdichte des Carbons als 12 gesetzt, so sind in diesem Oxyd die 2 Vol. Oxygen und das 1 Vol. Carbon auf 2 Volume condensirt, genau so wie bei der Bildung des Dioxyds durch die Vereinigung von Monoxyd und Oxygen. Und da nun bei denselben Condensationsverhältnissen für das Carbondioxyd dieselbe Dichte erhalten wird, gleichgültig ob von der durch den Versuch bestimmten Dichte des Carbonmonoxyds oder von der theoretischen Dichte des Carbongases (= 12) ausgegangen wird, so ist dadurch dargethan, dass die Dichte des Carbongases in den Verbindungen nothwendig als 12 angenommen werden muss.

(Dem ganz analogen Fall begegneten wir oben bei den Oxyden des Schwefels. 2 Vol. oder 1 Mgt. Schwefeldioxyd = 64 verbindet sich mit 1 Vol. Oxygen zu 2 Vol. Schwefeltrioxyd. Die Dichte desselben ist daher 40. Dieselbe Dichte ergiebt sich bei der Annahme, dass im Schwefeltrioxyd 1 Vol. Schwefelgas = 32 mit 3 Vol. Oxygengas auf 2 Volume condensirt sind, denn $\frac{32 + 48}{2} = 40$).

Da nun die Gasdichte des Carbons als 12 zu setzen ist, so ist im Carbondioxyd 1 Vol. Carbongas mit 2 Vol. Oxygen verbunden. Wir geben daher diesem Oxyd die Formel: $C\,O_2$, woraus sich das Mischungsgewicht als 44 und die theoretische Gasdichte als 22 ergiebt. Die theoretische Gasdichte differirt nicht unerheblich von der durch den Versuch gefundenen (22,13); allein diess hat darin seinen Grund, dass das Carbondioxyd schon bei gewöhnlichem Atmosphärendruck merklich von dem Mariotte'schen Gesetze abweicht.

Wie schon erwähnt, wurde nach dem obigen Versuch die Zusammen-

setzung des Carbondioxyds nur annähernd gefunden. Ganz genau wurde dieselbe auf folgende Weise ermittelt. Man brachte in einem Platinschälchen eine abgewogene Menge Diamant, als das reinste Carbon, in eine Porzellanröhre *a d* Figur 133, welche in einem Ofen erhitzt werden kann. Das eine Ende

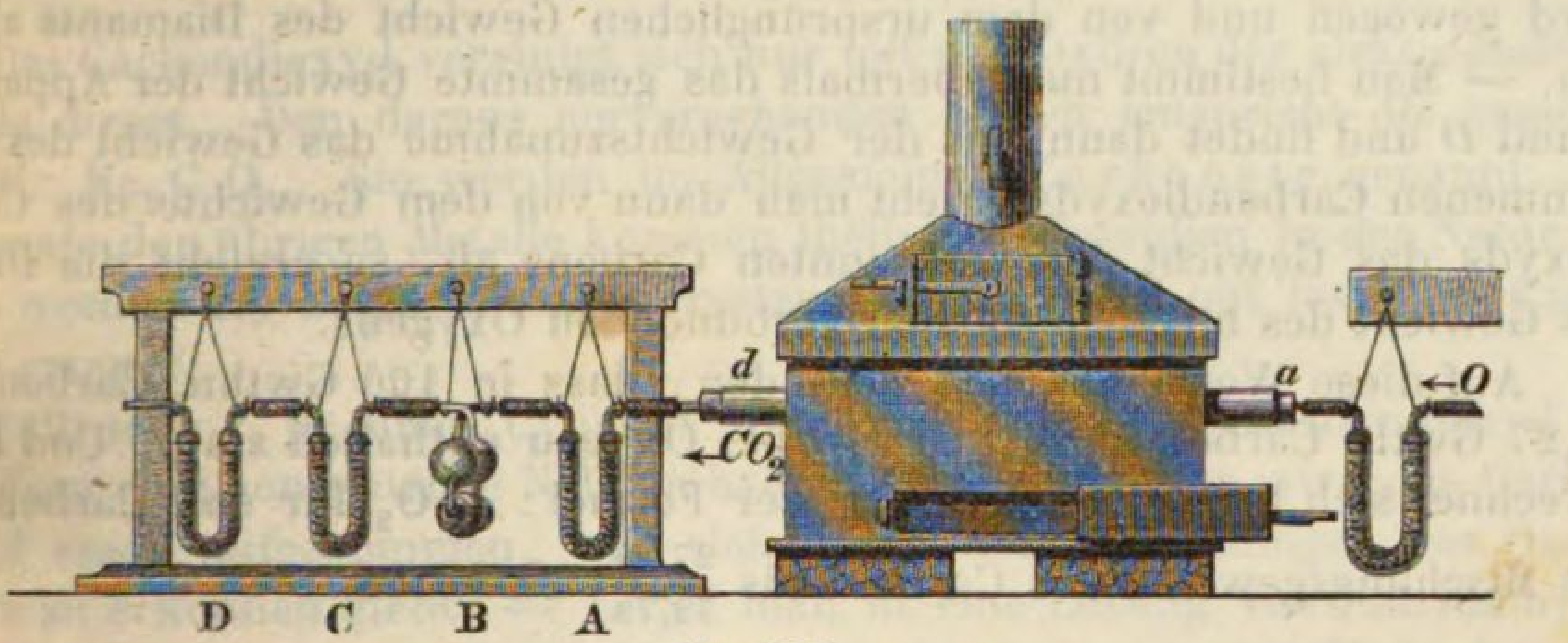


Fig. 133.

der Röhre steht bei *a* mit einem Apparat in Verbindung, durch welchen ganz trocknes Oxygengas geliefert wird, am andern Ende *d* ist sie mit einer Reihe von Röhren in Verbindung gesetzt. Die U förmige Röhre *A* enthält mit Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücke. Der Kugelapparat *B* ist mit Kalilauge gefüllt, die darauf folgende Röhre *C* enthält mit concentrirter Kalilauge getränkte Bimssteinstücke, und die Röhre *D* enthält wieder mit Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücke. — Die Apparate *B*, *C* und *D* werden zusammen sehr genau gewogen. Sämmtliche Röhren werden durch Kautschuckröhrchen mit einander in Verbindung gesetzt. Man leitet nun durch den Apparat einen langsamen Strom von Oxygen und erhitzt die Röhre mit dem Platinschälchen zum Glühen, wodurch der Diamant zu Carbondioxyd verbrennt. Die Gase streichen durch die Apparate *A*, *B*, *C*, *D*. In der Röhre *A* wird die Feuchtigkeit zurückgehalten, welche möglicher Weise an der Wand der Porzellanröhre adhäriren konnte. In dem Kugelapparat *B* wird das Carbondioxyd zurückgehalten, die Röhre *C* dient nur zur Sicherung, wenn aus dem Kugelapparat Spuren von Carbondioxyd entweichen sollten. Da das Oxygen bei *a* vollkommen trocken in den Apparat eintritt, so könnte durch dasselbe aus dem Kugelapparat, so wie aus der Röhre *C* etwas Wasser mit weggeführt werden. Dieses Wasser zurückzuhalten, ist die Bestimmung der U förmigen Röhre *D*.

Da bei der Verbrennung des Diamants möglicher Weise Spuren von Carbonmonoxyd entstehen könnten, wodurch das Resultat ungenau werden würde, so hat man zwischen den Diamant und das Ende *d* eine Schicht poröses Kupferoxür angebracht, welches während der ganzen Verbrennung im Glühen erhalten wird. Jede Spur des Carbonmonoxyds, welche über das glühende Kupferoxür streichen würde, würde durch dasselbe in Carbondioxyd übergeführt. (Das Kupferoxür wird durch einen Asbestpfropfen von dem Platinschälchen getrennt).

Nach beendigter Verbrennung des Diamants lässt man einige Zeit trockne Luft durch den Apparat gehen, theils damit alles Carbondioxyd in die Kali-

lauge übergeführt wird, theils damit die Apparate *A*, *C* und *D* wieder mit atmosphärischer Luft gefüllt werden. Beim Auseinandernehmen des Apparats versichert man sich zunächst, ob der Diamant vollständig verbrannt ist; gewöhnlich hinterlässt er eine Spur Asche als unlöslichen Rückstand. Dieser wird gewogen und von dem ursprünglichen Gewicht des Diamants abgezogen. — Man bestimmt nun abermals das gesammte Gewicht der Apparate *B*, *C* und *D* und findet dann aus der Gewichtszunahme das Gewicht des aufgenommenen Carbondioxyds; zieht man dann von dem Gewichte des Carbondioxyds das Gewicht des verbrannten Carbons ab, so ergiebt die Differenz das Gewicht des mit dem Carbon verbundenen Oxygens.

Auf diese Weise hat man gefunden, dass in 100 Gwthn. Carbondioxyd 27,27 Gwth. Carbon und 72,73 Gwthe. Oxygen enthalten sind. Und hieraus berechnet sich bei Zugrundelegung der Formel: $C\,O_2$ für das Carbondioxyd das Mischungsgewicht des Carbons als $\frac{27.27}{72,73} \cdot 32 = 12$.

Chem. Eigenschaften.

Chem. Eigenschaften. Das Carbondioxyd kann die Verbrennung und die Athmung nicht unterhalten. Thiere sterben in sehr kurzer Zeit in diesem Gase, und zwar wirkt dasselbe nicht nur insofern schädlich, dass es wie das Hydrium oder Nitrogen das Oxygen ausschliesst und so erstickend wirkt, sondern es äussert seine schädliche Wirkung auch dann, wenn es mit verhältnissmässig viel Oxygen oder atmosphärischer Luft gemengt ist, und wirkt also wie das Carbonmonoxyd (wenn auch weniger energisch) direct schädlich.

Diese Eigenschaften des Carbondioxyds lassen sich auf folgende Weise sehr gut vor Augen führen. Man bringt in der Mitte eines Cylinders Figur 134 ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Wachslicht und lässt nun durch die rechtwinklig gebogene Gasleitungsröhre Carbondioxyd eintreten. Nach kurzer Zeit, so wie das Carbondioxyd die Flamme erreicht, erlischt dieselbe. Bringt man in den Cylinder eine lebende Maus und leitet nun in derselben Weise Carbondioxyd ein, so wird das Thier sehr bald bewusstlos und stirbt nach längerem Verweilen in dem Gase.

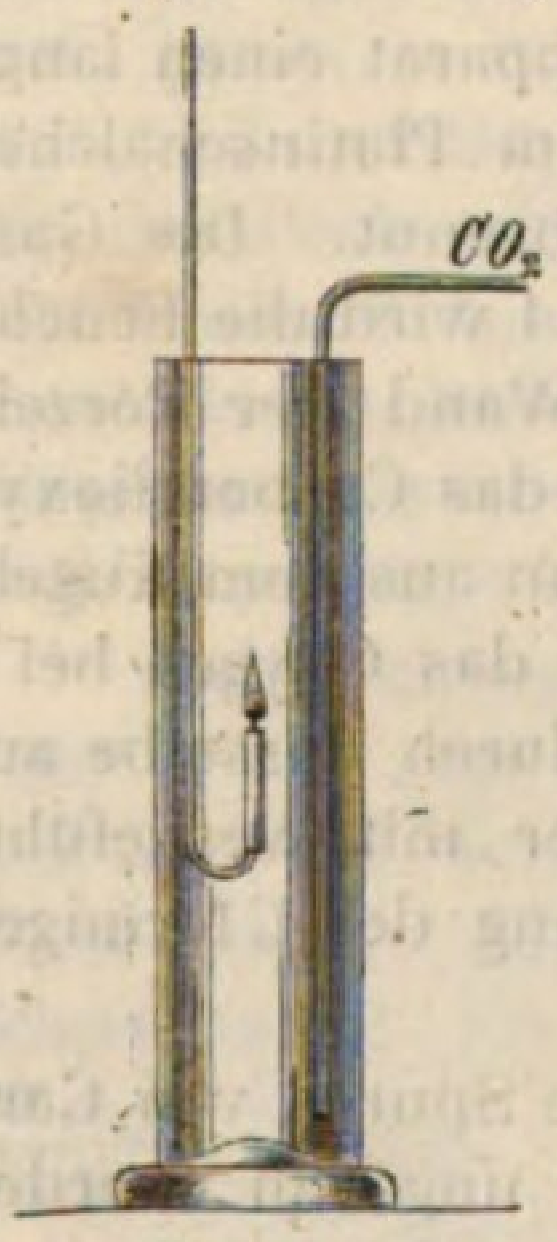


Fig. 134.

Dem Carbondioxyd kann das Oxygen nur durch die elektropositivsten Elemente, wie Natrium und Kalium, entzogen werden. Bringt man in eine Glaskugel Figur 135, welche zuvor mit ganz trocknem Carbondioxyd gefüllt ist, ein erbsengrosses Stückchen möglichst blankes Kalium und erhitzt dieses, während man noch ferner Carbondioxyd darüber leitet, bis zum Schmelzen, so entsteht plötzlich eine Feuererscheinung. Das Kalium verbrennt auf Kosten des Oxygens des Carbondioxyds zu Kaliumoxür, welches sich mit einem andern Antheil des Dioxyds zu Kaliumcarbonat vereinigt und das Carbon wird im schwarzen amorphen Zustand abgeschieden.

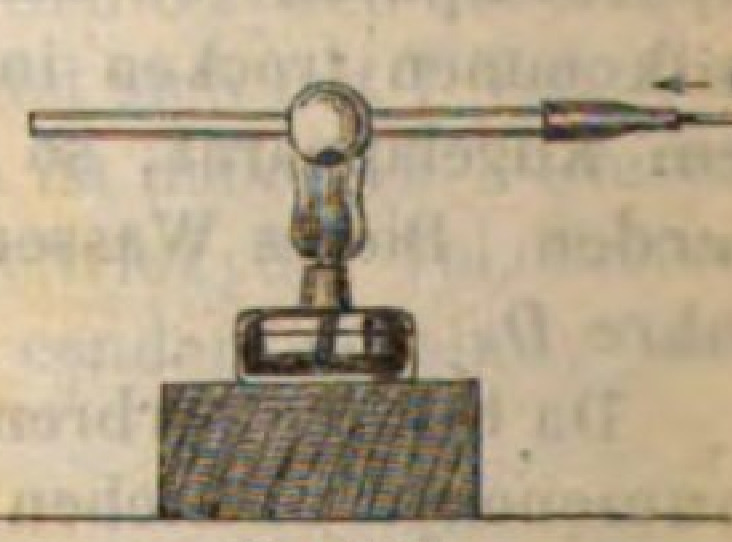


Fig. 135.

Dass das Carbondioxyd durch glühende Kohlen in Carbonmonoxyd übergeführt wird, wurde schon oben hervorgehoben.

Verhalten des Carbondioxyds zu den Oxüren.

Das Carbondioxyd vereinigt sich nur mit den Oxüren der elektropositiven Metalle direct. Den daraus hervorgehenden Salzen entspricht die generelle Formel: Me_2CO_3. Sie werden im Allgemeinen Carbonate genannt. Die Carbonate der übrigen Metalle kommen theils als Mineralien in der Natur vor, theils werden sie durch Wechselzersetzung ihrer Salze mit löslichen Carbonaten erzeugt. Carbonate.

Füllt man z. B. einen Cylinder über Quecksilber mit Carbondioxyd und lässt dazu eine concentrirte Natriumhydratlösung treten, so wird das Carbondioxyd rasch aufgenommen, was sich durch das Emporsteigen des Quecksilbers zu erkennen giebt. — Leitet man in eine Lösung von Natriumhydrat Carbondioxydgas, so wird im Anfange jede Gasblase augenblicklich absorbirt. Hat man so lange Gas eingeleitet, bis keine weitere Absorption stattfindet, so können beim vorsichtigen Verdunsten der Lösung Krystalle erhalten werden, welche auf 1 Mgt. Carbon 1 Mgt. Natrium, 1 Mgt. Hydrium und 3 Mgte. Oxygen enthalten. Wir geben diesem Salz daher die Formel: NaH, CO_3 und nennen es Natrium-Hydriumcarbonat. Die atomistische Formel dieses Salzes ist: $[NaO, 2\,CO_2 + HO]$; es wird nach derselben gewöhnlich zweifach kohlensaures Natriumoxyd genannt, indem auf das Wasser keine weitere Rücksicht genommen wird.

Wird das Natrium-Hydriumcarbonat erhitzt, so entweicht Wasser und Carbondioxyd mit Hinterlassung von Natriumcarbonat: $2\,NaH, CO_3$ geben Na_2CO_3 u. H_2O u. CO_2. — Dieses Salz wird auch erhalten, wenn man in die Lösung des Natriumhydrats nur halb so viel Carbondioxyd leitet, wie im vorigen Fall, oder wenn man zu der Lösung von Natrium-Hydriumgas 1 Mgt. Natriumhydrat fügt: NaH, CO_3 u. $NaHO$ giebt H_2O u. Na_2CO_3.

Ganz ähnlich, aber noch viel auffallender, zeigt sich diess Verhalten des Carbondioxyds, wenn man dasselbe statt auf Natriumhydrat, auf eine wässrige Lösung von Calciumhydrat: CaH, O, einwirken lässt. Es entsteht hierbei sofort eine milchige Trübung oder ein weisser Niederschlag und nach einiger Zeit ist alles Calciumhydrat in weisses unlösliches Calciumcarbonat: Ca_2CO_3 übergeführt. Wird nun aber, nachdem sich dieses Salz gebildet hat, noch länger Carbondioxyd eingeleitet, so verschwindet der anfänglich entstandene Niederschlag nach und nach vollständig und geht nun als Calcium-Hydriumcarbonat: CaH, CO_3 in Lösung. — Wird die Lösung erhitzt, so entweicht unter Wasserbildung Carbondioxyd und das gewöhnliche Calciumcarbonat scheidet sich wieder als weisses unlösliches Pulver aus.

(Auf der Eigenschaft des Carbondioxyds, Kalkwasser zu trüben, beruht eine Methode der Erkennung des Carbondioxyds bei analytischen Untersuchungen).

Wie oben erwähnt, vereinigen sich nicht alle Oxüre direct mit dem Carbondioxyd. Die ihnen entsprechenden Carbonate werden in der Regel durch Ver-

setzen von löslichen Carbonaten mit den entsprechenden Salzen erhalten. So giebt z. B. die Lösung von Zinksulfat mit Natriumcarbonat lösliches Natriumsulfat und einen unlöslichen Niederschlag von Zinkcarbonat: $Zn_2 S O_4$ u. $Na_2 C O_3$ geben $Na_2 S O_4$ u. $Zn_2 C O_3$.

Die Carbnate sind nach ihrer Formel und ihren übrigen Eigenschaften die vollkommensten Analoga der Sulfite und sollten deshalb consequenter Weise Carbonite genannt werden. Allein der Name Carbonat ist ganz allgemein in Gebrauch, und da hier an und für sich keine Verwechslungen vorkommen können, indem die den Sulfaten analogen carbonhaltigen Salze fehlen, so werden wir die Benennung Carbonat beibehalten. Zur Vergleichung stellen wir die Formeln folgender Sulfite und Carbonate einander gegenüber:

Sulfite	Carbonate
$Na_2 S O_3$	$Na_2 C O_3$
$Na H, S O_3$	$Na H, C O_3$
$Na K, S O_3$	$Na K, C O_3$

Ausser den Carbonaten der Formel: $Me_2 C O_3$, welche wir die normalen nennen werden, giebt es jedoch noch eine Menge sogenannter basischer kohlensaurer Salze, welche sämmtlich auf 1 Mgt. Carbon mehr als 2 Mischungsgewichte Metall enthalten und welchen im Allgemeinen die Formeln: $Me_{2 . n} C O_{2 + n}$ oder $Me_2 C O_3 + n Me_2 O$ entsprechen. Es lässt sich über diese Verbindungen wenig Allgemeines mittheilen. Wir werden sie unter den betreffenden Metallen als normale Carbonate in nähere Betrachtung ziehen.

Die Carbonate sind im Allgemeinen leicht zersetzbar. Durch Hitze werden sie mit Ausnahme des Natrium- und Kaliumcarbonats sämmtlich zersetzt. Es entweicht Carbondioxyd mit Hinterlassung des Oxürs. — Kommen sie mit in Wasser gelösten Hydriumsalzen in Berührung, so erfolgt stets Umsetzung, aber da das Hydriumcarbonat für sich nicht bestehen kann, so zerfällt es sogleich in Wasser und gasförmig entweichendes Carbondioxyd: $M_2 C O_3$ u. $H_2 S O_4$ geben $Me_2 S O_4$ u. $H_2 O$ u. $C O_2$. — Das

Hydriumcarbonat: $H_2 C O_3$ (?) ist bis jetzt nicht für sich bekannt. Wird Carbondioxyd in Wasser geleitet, so wird von dem Gase nur wenig aufgenommen und die Menge richtet sich sowohl nach der Temperatur, als nach dem Druck, unter welchem das Gas mit dem Wasser in Berührung kommt. — Bei 0^0 absorbirt das Wasser ungefähr sein doppeltes Volum, bei 15^0 dagegen nur das gleiche Vol. Carbondioxyd. — Um die Absorption des Carbondioxyds durch Wasser zu veranschaulichen, füllt man eine möglichst lange an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre mit Wasser und bringt ihr offenes Ende Figur 136 unter Wasser. Lässt man nun Carbondioxydblasen eintreten, so sieht man deutlich, dass dieselben während sie emporsteigen, absorbirt werden, bis endlich das Wasser mit dem Gase gesättigt ist.

Durch Stehen an der Luft entweicht aus dem Wasser fast sämmtliches Gas; aber die letzten Reste entweichen erst beim Erwärmen oder unter der Luftpumpe.

Die wässrige Lösung des Carbondioxyds hat einen säuerlichen schwach stechenden angenehmen Geschmack und verhält sich überhaupt gegen andere

Körper wie ein Hydriumsalz; so dass die Lösung bei allen chemischen Reactionen, also auch in seinem Verhalten zum Geschmacksorgan als eine Lösung von



Fig. 136.

Hydriumcarbonat betrachtet werden kann. Das hypothetische Hydriumcarbonat muss als das Analogon des Hydriumsulfits betrachtet werden, nur dass es sich noch leichter als dieses in Hydriumoxür und Carbondioxyd spaltet.*

Je höher der Druck ist, unter welchem das Carbondioxyd mit dem Wasser in Berührung kommt, um so mehr wird davon aufgenommen. 1 Liter Wasser von 15° nimmt z. B. 1 Vol. des Dioxyds von 1, 2, 3 10 Atmosphären auf; und das Gewicht der aufgelösten Mengen ist daher stets dem Druck, unter welchem die Absorption statt hatte, proportional.

Wasser, welches unter höherem Druck mit Carbondioxyd gesättigt ist, entlässt dasselbe wieder, wenigstens theilweise, wenn dieser Druck aufgehoben wird. (Hierauf beruht das Schäumen moussirender Getränke, der künstlichen so wie natürlichen Säuerlinge).

Ausser durch Verbrennung der Kohle und kohlehaltiger Körper entsteht das Carbondioxyd überall da, wo organische Stoffe in Verwesung oder Fäulniss begriffen sind. Beide Processe haben mit der eigentlichen Verbrennung viel Aehnlichkeit, nur dass sie viel langsamer und ohne Lichtentwicklung von statten gehen. — Carbondioxyd bildet sich ferner bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten und vor allem bei dem Respirationsprocess der Thiere, so wie bei dem thierischen Stoffwechsel überhaupt.

Bläst man Luft aus den Lungen durch eine Glasröhre in Kalkwasser, so giebt sich das Carbondioxyd sogleich durch die Trübung von gebildetem Calciumcarbonat zu erkennen. Die ausgeathmete Luft enthält ungefähr 80 mal so viel Carbondioxyd als die gewöhnliche atmosphärische Luft.

Endlich strömen in vielen vulkanischen Gegenden grosse Mengen Carbondioxyd aus der Erde. So z. B. an vielen Orten der Rheingegend, in der Hundsgrotte bei Neapel, in der Dunsthöhle bei Pyrmont. Auch von vielen thätigen Vulkanen, besonders den südamerikanischen, werden grosse Mengen des Gases ausgestossen. — Wo das Wasser mit dem Carbondioxyd im Innern der Erde unter hohem Drucke in Berührung kommt, wird es von demselben in sehr bedeutender Menge absorbirt. Solches Wasser bildet dann, wenn es zu Tage kommt, die sogenannten Säuerlinge oder Sauerbrunnen. Zu

* Ausser dem Hydrium giebt es noch viele andere Metalle, von welchen keine Carbonate existiren.

den bekanntesten gehört das Seltenser-Wasser. Geringe Mengen von Carbondioxyd enthalten, wie schon erwähnt, alle Quell- und Brunnenwasser.

In geschlossenen Räumen, wo viele Menschen geathmet haben, oder wo Verbrennungs- oder Verwesungsprocesse stattfinden, wie in Gruben, Schächten, in Gährungskellern sammelt sich das Carbondioxyd oft in grösserer Menge an. Schon einige Procente von Carbondioxyd in der Luft sind hinreichend, dieselbe für das Athmen unbrauchbar zu machen. Es kann sich daher das Carbondioxyd in Brunnen und besonders in Kellern, worin Gährungen im Grossen stattfinden, leicht in solcher Menge ansammeln, dass es Erstickung bewirkt.*

Die ungeheuren Massen von Carbondioxyd, welche stets der Atmosphäre so wohl aus dem Innern der Erde, als durch die Verbrennung und den Respirationsprocess der Thiere zugeführt werden, werden von den Pflanzen wieder absorbirt, welche dafür, wie wir oben schon Seite 82 Figur 30 zeigten, Oxygengas aushauchen. — Nur durch den Lebensprocess der Pflanzen ist die constante Zusammensetzung der Atmosphäre bedingt. Durch die Verbrennung und Respiration müsste nach und nach das Carbondioxyd überhand und das Oxygen abnehmen. Aber in demselben Maasse als sich das Carbondioxyd bildet wird es von den Pflanzen zersetzt, wodurch das Oxygen der Atmosphäre wieder zugeführt wird.

Gebrauch. Das Carbondioxyd findet in der Medicin in Form der sogenannten kohlensauren Wässer, Säuerlinge eine ausgedehnte Anwendung. Man gebraucht es zu Darstellung der künstlichen Mineralwasser, zu Brauselimonade etc.; in der Technik zur Darstellung von Bleiweiss. — Für das Laboratorium ist das Carbondioxyd von grosser Bedeutung.

Carbonoxychlorid: C O (Cl_2); Chlorkohlensäure, Phosgengas, Chlorkohlenoxyd: [*C O Cl*]. Wird ein Mgt. oder 2 Vol. Carbonmonoxyd mit 2 Vol. Chlorgas gemengt und das Gasgemenge dem Sonnenlichte ausgesetzt, so vereinigen sich die 4 Vol. Gas unter Condensation auf 2 Volume zu dem theoretisch höchst interessanten Carbonoxychlorid. Der Körper ist als Analogon des Carbondioxyds zu betrachten, in welchem 1 Mgt. des diodigen Oxygens, durch 2 Mgte. des monodigen Chlors vertreten ist. Ausser durch die Einwirkung des Lichts auf das Gemenge von Chlorgas und Corbonmonoxydgas (wovon es auch den Namen »Phosgen« erhielt) entsteht diese Verbindung noch, wenn man durch erwärmtes Antimonpentachlorid Carbonmonoxydgas streichen lässt.

Eigenschaften. **Eigenschaften.** Das Carbonoxychlorid ist ein farbloses Gas. Seine Dichte ist 49,5. Durch den Versuch wurde sie als 50,74 (auf Luft = 1 bezogen als 3,4604) gefunden. Da das Gas durch Vereinigung von 2 Vol. Carbonmonoxyd: C O und 2 Vol. Chlor: 2 Cl, also durch Vereinigung gleicher Volume ent-

* Ehe man solche Räume betritt, thut man gut, sich durch eine brennende Kerze zu überzeugen, ob die Luft noch die Verbrennung unterhält. — Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Kerze noch brennt, wenn die Luft nicht mehr als den 4. Theil ihres Volums an Carbondioxyd enthält, während Luft, welche mit 2 Proc. Carbondioxyd gemengt ist, längere Zeit eingeathmet, schon gefährlich werden kann.

steht, so sollte eigentlich nach dem Condensationsgesetze keine Condensation eintreten, und die Dichte des Gases $\frac{28 + 71}{4} = 24,7$. Diese Abweichung verschwindet, wenn wir das Carbonoxychlorid als das Analogon des Carbondioxyds auffassen, in welchem 1 Mgt. des diodigen Oxygens durch 2 Mgte. des monodigen Chlors vertreten ist und wir finden dann, dass wie im Dioxyd das Volum Carbon mit dem 1 Volum Oxygen und den 2 Vol. Chlor auf 2 Volume condensirt sind: $\frac{12 + 16 + 2 \,.\, 35,5}{2} = 49,5$.

Das Carbonoxychlorid zersetzt sich mit Wasser in Berührung sogleich in Hydriumchlorür und Carbondioxyd. Aehnlich verhält es sich gegen die andern Oxüre.

Sehr interessant ist das Verhalten des Hydriumnitrürs (Ammoniaks) gegen das Carbonoxychlorid. Es entsteht dabei neben Hydriumchlorür, welches sich mit einem Theil des Ammoniaks zu Ammoniumchlorür vereinigt, ein Körper, der am besten durch die Formel: $(H_2\,N)_2\,C\,O$ bezeichnet wird. Man hat diesen Körper Carbamid genannt: $4\,H_3\,N$ u. $C\,O\,Cl_2$ geben $2\,(H_4\,N)\,Cl$ u. $(H_2\,N)_2\,C\,O$. Das Carbamid ist identisch mit dem Harnstoff, welcher im thierischen Organismus aus den eiweissartigen Körpern hervorgeht. Wir werden auf diesen höchst interessanten Körper bei der speciellen Betrachtung der Hydrocarbüre und ihrer Verbindungen zurückkommen. Durch Aufnahme von Wasser geht Carbamid sehr leicht in Ammoniumcarbonat über: $(H_2\,N)_2\,C\,O$ u. $2\,H_2\,O$ geben $(H_4\,N)_2\,C\,O_3$. Carbamid.

β. Schwefel und Carbon.

Wie das Oxygen und unter denselben Bedingungen vereinigt sich der Schwefel mit dem Carbon zu Carbonmonosulfid und Carbondisulfid.

Carbonmonosulfid: $C_2\,S$; Kohlenstoffsulfür, einfach Schwefelkohlenstoff: [*C S*]. Das Carbonmonosulfid entsteht in ganz ähnlicher Weise wie das Carbonmonoxyd aus dem Carbondioxyd, wenn man Carbondisulfid über glühende Kohlen leitet, oder wenn Schwefeldämpfe nur sehr langsam durch eine mit Kohlenstückchen gefüllte glühende Röhre geleitet werden.

Eigenschaften. Das Carbonmonosulfid ist ein farbloses, sehr unangenehm riechendes Gas, welches beim Anzünden mit blauer Flamme zu Carbondioxyd und Schwefeldioxyd verbrennt. Von Wasser wird es nur in geringer Menge aufgenommen. Die Lösung zersetzt sich nach folgendem Schema: $C\,S$ u. $H_2\,O$ giebt $H_2\,S$ u. $C\,O$.

Carbondisulfid: $C\,S_2$; zweifach Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffsulfid, Schwefelalkohol, *Alkohol sulfuris*; gewöhnlich wird die Verbindung Schwefelkohlenstoff genannt. Das Carbondisulfid entsteht, wenn Schwefeldämpfe über glühende Kohlen geleitet werden, oder auch durch Glühen eines Gemenges von Schwefelantimon oder Schwefeleisen und Kohle.

Dartellung. Im Kleinen dient zur Darstellung der Figur 137 abgebildete Apparat. Das in dem Ofen liegende Porzellanrohr senkt sich nach vorn und ist

mit Kohlenstückchen gefüllt. Man erhitzt dieselben bis zur Rothgluth und bringt dann den Schwefel am freien Ende in kleinen Antheilen ein. Der Schwefel schmilzt, verwandelt sich, während er wegen der geneigten Lage der Röhre in dieselbe hineinfliesst in Gas, als welches er mit den Kohlen in Berührung kommt und diese zu Carbondisulfid verbrennt. Dasselbe condensirt sich theilweise in der kugelförmigen Vorlage, der grösste Theil geht aber noch gasförmig in den gut abgekühlten Cylinder, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist, über und condensirt sich

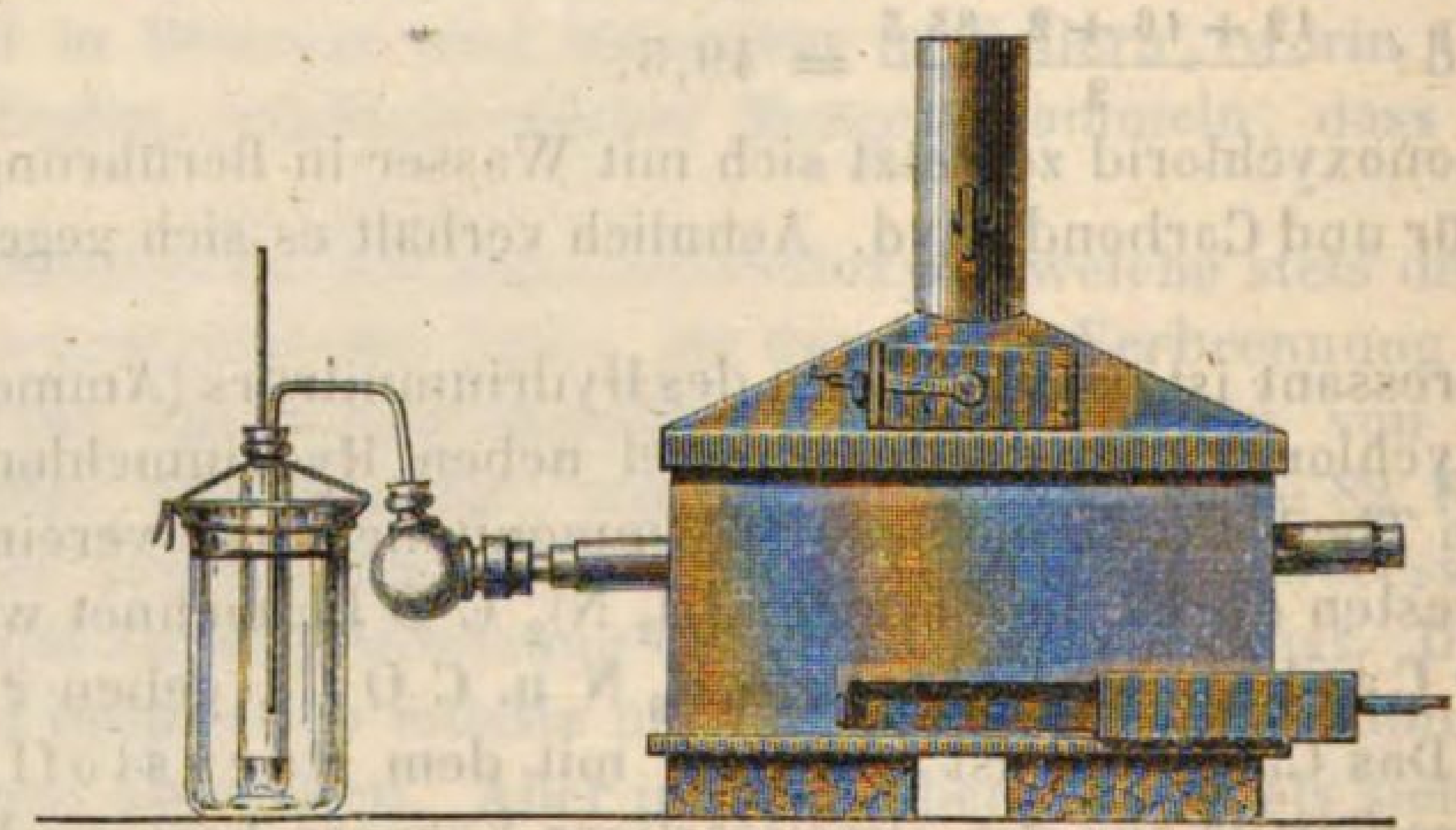


Fig. 137.

hier zu ölartigen Tropfen, welche in dem Wasser untersinken. Dem so erhaltenen Carbondisulfid ist Schwefel beigemengt. Von diesem kann es leicht durch Rectification getrennt und so als farblose Flüssigkeit erhalten werden. — Man hat bei der Darstellung immer für hinreichenden Schwefel zu sorgen, da sich sonst sehr viel Carbonmonoxyd bildet.

Das Carbondisulfid findet in neuester Zeit in der Technik verschiedene Anwendung und wird daher gegenwärtig fabrikmässig in grossen Mengen gewonnen. Man bedient sich dazu eiserner Apparate, welche innen und aussen mit Thon überzogen und so construirt sind, dass die Operation ununterbrochen in Gang erhalten werden kann.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Carbondisulfid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, sehr leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,27 specifischem Gewicht. (Aus diesem Grunde sinkt es im Wasser unter). Es siedet bei 48°. Die Dichte des Gases ist 38. Durch den Versuch wurde sie als 38,03 (auf Luft = 1 bezogen als 2,6325) gefunden; es sind daher in dem Disulfid die 3 Volume der gasigen Bestandtheile auf 2 Volume condensirt und das Mischungsgewicht: $C\,S_2 = 76$ entspricht, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases.

Die Zusammensetzung des Carbondisulfids wird einfach dadurch ermittelt, dass man die Dämpfe einer abgewogenen Menge des Sulfids über glühendes Kupferoxür leitet. Das Carbon des Sulfids vereinigt sich mit dem Oxygen des Kupferoxürs zu Carbondioxyd. Dieses fängt man in Kalilauge auf und bestimmt die Gewichtszunahme derselben. Aus der Menge des erzeugten Carbondioxyds lässt sich leicht das Gewicht des vom Sulfid herrührenden Carbons berechnen. Dieses von dem Gewicht des angewandten Sulfids abgezogen ergiebt den Schwefelgehalt derselben. — Auf diese Weise wurde gefunden, dass

dieses Sulfid auf 1 Mgt. Carbon genau 2 Mgte. Schwefel enthält. Nach diesem Resultat und dem Volumverhältniss der Bestandtheile geben wir dem Sulfid die Formel: $C S_2$ und nennen es Carbondisulfid.

Das Carbondisulfid verdunstet sehr schnell und erzeugt dabei eine bedeutende Temperaturerniedrigung. Aus demselben Grunde bewahrt man das Sulfid auch in verschlossenen Gefässen immer unter Wasser auf. Es hat einen sehr unangenehmen, eigenthümlichen, an faule Rettige erinnernden Geruch.

Das Carbondisulfid ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme und starker Wärmeentwicklung zu Schwefeldioxyd und Carbondioxyd. — Giebt man in einen Cylinder, der mit Luft oder Oxygen gefüllt ist, einige Tropfen Carbondisulfid, bedeckt denselben und schüttelt, wobei das Sulfid in dem Gase verdunstet, so entsteht dadurch ein Gasgemenge, welches beim Entzünden, besonders wenn der Cylinder mit Oxygen gefüllt war, heftig explodirt.* — Lässt man das Carbondisulfid in Nitrogenmonoxyd abdunsten, so verbrennt das Gemenge beim Entzünden mit grosser weisser Flamme aber ohne Explosion.

Das Carbondisulfid ist für manche Stoffe ein ausgezeichnetes Lösungsmittel.

1 Gwth. Carbondisulfid löst 2 Gwthe. Schwefel. Beim Verdunsten scheidet sich daraus der Schwefel in schönen Krystallen ab. Vom Phosphor löst es sein 8faches Gewicht; auch aus dieser Lösung können beim Verdunsten Krystalle erhalten werden. Auch Iod löst sich in reichlicher Menge im Carbondisulfid. Schon die geringste Spur Iod färbt das Carbondisulfid rosenroth, etwas grössere Mengen intensiv violett und noch mehr dunkelblauschwarz. Auch aus wässriger Lösung von Iod nimmt das Carbondisulfid beim Schütteln das Iod vollständig auf und erhält dadurch die besprochene Färbung. Wegen dieser Eigenschaft findet das Sulfid bei der Reaction auf freies Iod in der Analyse Anwendung.

In Wasser ist das Carbondisulfid in äusserst geringer Menge löslich. Mit Alkohol und Aether und vielen ätherischen und fetten Oelen lässt es sich in jedem Verhältniss vermischen.

Das Carbondisulfid ist viel leichter zersetzbar als das Carbondioxyd. Wir sahen bei dem Carbondioxyd, dass die Zersetzung desselben nur durch die elektropositivsten Metalle, wie Natrium oder Kalium bewirkt wird; dem Carbondisulfid dagegen entziehen in der Glühhitze fast alle Metalle den Schwefel. Es entstehen Schwefelmetalle und das Carbon wird abgeschieden.

Ueber das Verhalten des Chlors zum Carbondisulfid siehe weiter unten.

Verhalten des Carbondisulfids zu den Sulfüren.

Wie durch Vereinigung von Carbondioxyd mit Oxüren die Carbonate der generellen Formel: $Me_2 C O_3$ entstehen, entstehen in ganz analoger Weise durch Vereinigung des Carbondisulfids mit den Sulfüren Salze, denen die generelle Formel: $Me_2 C S_3$ entspricht und die daher in der Regel Sulfocarbonate genannt werden: $Me_2 S$ u. $C S_2$ giebt $Me_2 C S_3$ oder: $Me H, S$ u. $C S_2$ giebt $Me H, C S_3$. Sulfocarbonate.

* Zur Sicherheit umwickle man den Cylinder vor dem Entzünden mit einem Tuch.

Die Sulfocarbonate der elektropositiven Metalle sind in Wasser leicht löslich und lassen sich direct durch die Einwirkung von Carbondisulfid auf die in Wasser gelösten Sulfüre erhalten. Im Allgemeinen sind die Sulfocarbonate sehr leicht zersetzbar, indem die wässrigen Lösungen derselben schon bei wenig erhöhter Temperatur unter Entwicklung von Hydriumsulfür in gewöhnliche Carbonate übergehen: $Me_2\ C\ S_3$ u. $3\ H_2\ O$ geben $3\ H_2\ S$ u. $3\ Me_2\ C\ O_3$; ebenso werden sie durch den Einfluss der Luft unter Abscheidung von Schwefel in Oxycarbonate verwandelt. Die Sulfocarbonate der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich. Sie können durch Wechselzersetzung von löslichen Sulfocarbonaten und den betreffenden löslichen Metallsalzen als Niederschläge erhalten werden.

Sulfocarbonate entstehen auch, und zwar neben Oxycarbonaten, wenn Carbondisulfid mit löslichen Oxüren zusammentrifft: $2\ Na_2\ O$ u. $3\ C\ S_2$ geben $2\ Na_2\ C\ S_3$ u. $Na_2\ C\ O_3$.

Hydriumsulfocarbonat: $H_2\ C\ S_3$. Wird ein lösliches Sulfocarbonat mit verdünntem Hydriumchlorür versetzt, so resultirt eine ölige Flüssigkeit, welcher die Formel: $H_2\ C\ S_3$ entspricht und welche daher als das Hydriumsulfocarbonat betrachtet werden muss. Mit Oxüren bildet das Hydriumsulfocarbonat die entsprechenden Sulfocarbonate und Hydriumoxür: $H_2\ C\ S_3$ u. $Na_2\ O$ giebt $Na_2\ C\ S_3$ u. $H_2\ O$.

Diese Verbindung ist das Analogon des hypothetischen Hydriumcarbonats: $H_2\ C\ O_3$, und deshalb von besonderm Interesse.

Leitet man ein Gemenge von Carbondisulfidgas und Hydriumsulfür über dunkelroth glühendes Kupfer, welches sich in einer Röhre befindet, so wird beiden Gasen der Schwefel entzogen, indem Schwefelkupfer gebildet wird und aus der Röhre entweicht ein Gemenge von Hydrium und zwei gasförmigen Hydrocarbüren. Das eine dieser Hydrocarbüre hat die Formel: $H, (H_3\ C)$. Wir nennen es Methylhydrium (gewöhnlich wird es Methylwasserstoff genannt). Das andere hat die Formel: $H_4\ C_2$ und wird Aethylen genannt. Beide Körper sind sowohl für die Theorie der Chemie als auch für die Praxis von grosser Wichtigkeit. (Näheres über dieselben siehe unter den Hydrocarbüren).

Das Carbondisulfid ist sowohl für die Technik als für das Laboratorium von grosser Bedeutung.

b. Carbon und die elektronegativen Monode.

α. Chlor und Carbon.

Beide Elemente können auf keine Weise direct mit einander vereinigt werden. Auf indirectem Wege lassen sich aber verschiedene und zwar höchst interessante Verbindungen erhalten. Leitet man z. B. ein Gemenge von Carbondisulfid und Chlorgas durch eine glühende Porzellanröhre, so wird der Schwefel dem Carbon entzogen, indem sich Schwefelchlorid bildet und an die Stelle der 2 Mischungsgewichte des diodigen Schwefels treten 4 Mgte. des monodigen Chlors Carbontetrachlorid bildend.

Das Carbontetrachlorid und Schwefelchlorid verdichten sich in der abgekühlten Vorlage gemeinschaftlich zu einer gelben Flüssigkeit. Durch Behan-

deln derselben mit Natronlauge wird das Schwefelchlorid entfernt und das Carbontetrachlorid als farblose Flüssigkeit erhalten.

Die Reaction zwischen Carbondisulfid und Chlor tritt auch schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn man das Sulfid in Chlorgas abdunsten lässt und das so erhaltene Gasgemenge dem Lichte aussetzt. — Ausserdem kann das Carbontetrachlorid noch auf verschiedene andere Weisen erhalten werden. (Siehe Hydrocarbüre).

Carbontetrachlorid: $C\,Cl_4$; Kohlenstoffsuperchlorid: [$C\,Cl_2$].

Eigenschaften. Das Carbontetrachlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von 1,56 specifischem Gewicht. Sie siedet bei 77°. Die Dichte des Gases ist 77. Durch den Versuch wurde sie als 75,6 (auf Luft = 1 bezogen als 5,24) gefunden. Die 5 Volume der gasförmigen Bestandtheile sind daher auf 2 Volume condensirt; denn $\frac{154}{2} = 77$ und 1 Mgt. der Verbindung: $C\,Cl_4 = 154$ entspricht, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases. Eigenschaften.

Das Carbontetrachlorid hat einen aromatischen Geruch. Es ist in Wasser nicht löslich, in Alkohol und Aether löslich. Wässrige Natronlauge wirkt nicht darauf ein; durch Erhitzen mit weingeistiger Natronlösung geht es aber nach und nach unter Bildung von Natriumchlorür in Natriumcarbonat über: $C\,Cl_4$ u. $6\,Na\,H, O$ geben $4\,Na\,Cl$ u. $Na_2\,C\,O_3$ u. $3\,H_2\,O$.

Leitet man die Dämpfe des Carbontetrachlorids durch eine starkglühende Röhre, so giebt es 2 Mgte. Chlor ab und in die abgekühlte Vorlage geht eine farblose Flüssigkeit, welcher die Formel: $C_2\,Cl_4$ entspricht, über. Wir nennen dieses Chlorid einstweilen Carbondichlorid.

Carbondichlorid: $C_2\,Cl_4$;* Kohlenstoffchlorid: [$C\,Cl$]. Dieses Chlorid ist eine farblose Flüssigkeit. — Die Dichte des Gases ist 83. Durch den Versuch wurde sie als 84 (auf Luft = 1 bezogen als 5,82) gefunden; und die 6 Volume Gas sind daher in dieser Verbindung auf 2 Volume condensirt: $\frac{2.12 + 4.35,5}{2} = 83$.

In Wasser ist das Carbondichlorid unlöslich, in Alkohobol und Aether löslich. — Wird es im Sonnenlichte mit Chlor behandelt, so nimmt 1 Mischungsgewicht noch 2 Mgte. Chlor auf, indem es in eine starre Chlorcarbonverbindung übergeht, welcher die Formel: $C_2\,Cl_6$ entspricht und die wir einstweilen Carbontrichlorid nennen wollen. — Setzt man das Carbondichlorid: $C_2\,Cl_4$ unter einer Wasserschichte mit Chlor zusammen dem Sonnenlichte aus, so tritt eine höchst interessante Reaction ein, welche folgendes Schema veranschaulicht: $C_2\,Cl_4$ u. $2\,Cl$ u. $2\,H_2\,O$ geben $3\,H\,Cl$ u. $H\,(Cl_3\,C_2)\,O_2$. Die neue Verbindung: $H\,(Cl_3\,C_2)\,O_2$ werden wir Hydriumchloracetat nennen. Lässt man auf die wässrige Lösung dieser Verbindung Kaliumamalgam einwirken, so wird das Hydrium derselben durch Kalium und das Chlor durch

* Die Gründe, weshalb die Formel: $C_2\,Cl_4$ nicht halbirt wird, können erst bei der speciellen Betrachtung der Hydrocarbüre erörtert werden.

Hydrium ersetzt, nach folgendem Schema: H $(Cl_3 C_2) O_2$ u. 6 K u. 2 H O_2 geben 2 K H, O u. 3 K Cl u. K $(H_3 C_2) O_2$. Diese neue Verbindung nennen wir Kaliumacetat. Wird dieselbe mit einem Hydriumsalze, z. B. Hydriumchlorür versetzt, so bildet sich Kaliumchlorür und Hydriumacetat: H $(H_3 C_2) O_2$, die gewöhnliche Essigsäure, welche in verdünnter Lösung den Weinessig darstellt.

Carbontrichlorid: $C_2 Cl_6$; Kohlenstoffsuperchlorür, Anderthalb-Chlorkohlenstoff, Kohlenstoffsesquichlorid: [$C_2 Cl_3$]. Dieses Carbonchlorid entsteht, ausser nach der so eben entwickelten Weise, neben dem Carbondichlorid beim Durchleiten von Carbontetrachlorid durch glühende Röhren, und ferner werden wir noch bei der speciellen Betrachtung der Hydrocarbüre, des Aethylens, eine ganz interessante Methode seiner Darstellung kennen lernen. — Wird das Carbontrichlorid lange Zeit mit gepulvertem Kaliumhydrat erhitzt, so wird demselben unter Bildung von Kaliumoxalat das Chlor entzogen. Das Endresultat der Reaction ergiebt sich aus folgendem Schema: $C_2 Cl_6$ u. 8 K H, O geben 4 H_2 O u. 6 K Cl u. K_2 (C_2) O_4. Wird das Kaliumoxalat mit einem Hydriumsalz, z. B. Hydriumsulfat behandelt, so entsteht Kaliumsulfat und Hydriumoxalat: H_2 (C_2) O_4, gewöhnlich Oxalsäure genannt.

Carbonmonochlorid: C Cl; Halbchlorkohlenstoff, Kohlenstoffsubchlorid: [C_2 Cl]. Wird das Carbondichlorid mehrmals durch ein glühendes Rohr geleitet, so findet weitere Entchlorung statt und es setzen sich in dem kältern Theil der Röhre Krystalle ab, welchen die Formel: C Cl entspricht. Wir nennen dieses Chlorid einstweilen Carbonmonochlorid. Weiter unten werden wir zeigen, dass ihm wahrscheinlich die Formel: $C_{10} Cl_{10}$ besser entspricht.

Sämmtliche Chlor-Carbonverbindungen können durch Einwirkung von Chlor auf gewisse Hydrocarbüre erhalten werden. Wir werden bei der speciellen Betrachtung derselben hierauf zurückkommen.

β. Brom und Carbon.

Bis jetzt ist bloss das dem Carbondichlorid entsprechende

Carbondibromid: $C_2 Br_4$ bekannt. Es ist das Analogon der entsprechenden Chlorverbindung. Wir werden auf dasselbe bei der Besprechung der Hydrocarbüre zurückkommen und dort auch der Verbindung: $C_2 Cl_4 Br_2$ Erwähnung thun.

Iod- und Fluorcarbone sind noch nicht bekannt.

c. Carbon und die elektronegativen Triode.

Es sind bis jetzt bloss Verbindungen des Carbons mit dem Nitrogen bekannt. Dieselben sind jedoch so eigenthümlicher und verwickelter Natur, dass wir sie aus methodologischen Gründen erst nach der Betrachtung der übrigen Elemente mit den Hydrocarbüren in einem eigenen Abschnitt behandeln werden.

Silicium.

Mgt: 28,4 = Si; Atgt: 14,2 = [*Si*].

Theoretische Gasdichte: 28,4.

Syn. **Kiesel.**

Dieses Element trägt einen entschieden diodigen Charakter und steht nach seinem chemischen Verhalten zu dem Carbon ungefähr in derselben Beziehung wie das Selen oder Tellur zum Schwefel.

Vorkommen. Das Silicium ist eines der wichtigsten und nach dem Oxygen auf dem uns bekannten Theil des Erdkörpers das in der grössten Menge vorkommende Element. In isolirtem Zustand kommt das Silicium nicht in der Natur vor. Seine wichtigsten natürlich vorkommenden Verbindungen sind das Siliciumdioxyd (Bergkrystall, Quarz, Sandstein etc.) und vor allem die Silicate. Letztere sind Verbindungen von Metallen, Silicium und Oxygen und bilden eine der wichtigsten und verbreitetsten Klasse von Mineralien. Die grösste Anzahl der Gebirgsarten besteht nur aus Silicaten. — In geringer Menge kommt das Silicium auch im Pflanzen- und Thierreich vor, ist jedoch hier von untergeordneter Bedeutung.

Geschichte. Das Silicium wurde 1823 von *Berzelius* in isolirtem Zustand und zwar als amorphes Pulver dargestellt. Erst in der allerneuesten Zeit wurde es von *Sainte-Claire Deville* in krystallinischer Form erhalten.

Darstellung. In amorphem Zustand erhält man das Silicium durch Zersetzung des Kaliumsilicofluorids: $K_2\ Si\ F_6$ mittels Natrium oder Kalium. Es bildet sich Natriumfluorür und Silicium wird abgeschieden: $K_2\ Si\ F_6$ u. 4 Na geben 2 Ka F u. 4 Na F u. Si. Das pulverförmige Kaliumsilicofluorid wird mit in möglichst kleine Stücke zerschnittenem Natrium gemengt und in einem Tiegel bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Nachdem die heftige Reaction vorüber ist, wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt und das Silicium auf einem Filter gesammelt.

Ganz auf ähnliche Weise wird das krystallisirte Silicium erhalten. Man bringt in einem zuvor bis zum Rothglühen erhitzten Tiegel ein Gemenge von 3 Gwthn. Natriumsilicofluorid 1 Gwth. Natrium (in möglichst kleinen Stücken) und gegen 5 Gwthe. granulirtes Zink. Es tritt nach Kurzem, wie oben, eine lebhafte Reaction ein; das freiwerdende Silicium wird grösstentheils von dem geschmolzenen Zink aufgenommen, aus welchem es sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet. Nach dem Zerschlagen des Tiegels findet man daher den Zinkregulus ganz mit Siliciumkrystallen bedeckt und durchwachsen. Uebergiesst man den Zinkregulus nun mit Salzsäure, so geht das Zink als Zinkchlorür in Lösung und die Siliciumkrystalle bleiben für sich zurück.

In ähnlicher Weise wird das Silicium erhalten, wenn man Aluminium in einem Strom von Siliciumchlorid erhitzt, oder wenn man Aluminium mit Natriumsilicofluorid zusammenschmilzt.

Eigenschaften. Das amorphe Silicium ist ein zartes braunes Pulver. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit glänzendem Lichte zu Siliciumdioxyd; wird es aber zuvor bei Luftabschluss geglüht, so bleibt es auch beim stärksten Glühen in Oxygen ganz unverändert. Es leitet die Elektricität nicht. Eigenschaften.

Das aus Zink krystallisirte Silicium bildet grauschwarze starkglänzende Oktaëder, während es sich aus dem Aluminium in Hohofengraphit ähnlichen Krystallblättern ausscheidet. Das krystallisirte Silicium ist sehr hart und leitet die Elektricität.

Oxygen und Silicium vereinigen sich auch in der Weissglühhitze nicht mit einander, wahrscheinlich, weil die geringste Spur des nicht flüchtigen Siliciumdioxyds, welches sich allenfalls bildet, das Silicium mit einer schützenden Decke umgiebt. In Chlorgas erhitzt, verbrennt das amorphe sowie das krystallinische Silicium schon beim anfangenden Glühen zu dem leicht flüchtigen Siliciumtetrachlorid.

Wird das Silicium mit Kalium- oder Natriumhydratlösung erhitzt, so bildet sich unter Hydriumentwicklung in Wasser lösliches Kalium- oder Natriumsilicat. Das Endresultat der Reaction möchte durch folgendes Schema gegeben sein: 2 Na H, O u. H_2 O u. Si geben 4 H u. Na_2 Si O_3. — Trägt man Silicium in geschmolzenes Kalium- oder Natriumcarbonat ein, so bildet sich unter Feuererscheinung Kalium- oder Natriumsilicat und das Carbon wird im amorphen Zustand ausgeschieden. Das elektropositivere Silicium deplacirt das elektronegativere Carbon. (Vergleiche oben das Verhalten des Iods zu dem Kaliumchlorat). Die Reaction ist zugleich von einer lebhaften Gasentwicklung begleitet, welche wahrscheinlich durch entweichendes Carbondioxyd bedingt ist, indem sich hier ein Tetrasilicat bildet. Die Reaction möchte daher durch folgendes Schema gegeben sein: 2 Na_2 C O_3 u. Si geben Na_4 Si O_4 u. C. u. C O_2.

Das Verhalten des Siliciums zu den elektropositiven Elementen ist noch zu wenig erforscht, als dass sich hieraus der chemische Charakter des Siliciums darthun liesse. In vieler Beziehung reiht es sich direct an die Metalle an, wie schon aus der Leitungsfähigkeit für Elektricität hervorgeht. Mit vielen Metallen vereinigt es sich direct. Der daraus hervorgehenden Silicüre werden wir bei der Betrachtung der betreffenden Metalle Erwähnung thun und nur am Schlusse der Besprechung der Siliciumverbindungen auf das Hydriumsilicür etwas näher eingehen. — Wir beginnen daher hier sogleich mit der Betrachtung des Verhaltens des Siliciums zu den elektronegativen Elementen.

A. Silicium und die elektronegativen Elemente.

a. Silicium und die Monode.

α. Fluor und Silicium.

Siliciumtetrafluorid: Si F_4; Siliciumfluorid, Fluorsilicium: [*Si* F_2]. Wenn Hydriumfluorür oder eine ganz concentrirte wässrige Lösung desselben mit Siliciumdioxyd in Wechselwirkung tritt, so bildet sich unter starker Wärmeentwicklung Hydriumoxür und Siliciumtetrafluorid: 4 H F u. Si O_2 geben 2 H_2 O u. Si F_4.

Darstellung. Um das Siliciumfluorid darzustellen, übergiesst man in einem Glaskolben ein inniges Gemenge von feingepulvertem Flussspath (Calciumfluorür:

Ca F) und ganz feinem Quarzsand (Siliciumdioxyd: $Si O_2$)* mit Schwefelsäure (Hydriumsulfat). Das Hydriumsulfat giebt mit dem Calciumfluorür zunächst Calciumsulfat und Hydriumfluorür, und dieses setzt sich sogleich mit dem Siliciumdioxyd in Hydriumoxür, welches von dem überschüssigen Hydriumsulfat als sogenanntes Krystallwasser zurückgehalten wird, und in gasförmig entweichendes Siliciumfluorid um: 4 Ca F u. 2 $H_2 S O_4$ u. $Si O_2$ geben 2 $Ca_2 S O_4$ u. 2 $H_2 O$ u. $Si F_4$. Das Siliciumfluoridgas wird über Quecksilber aufgefangen, oder da es ein sehr hohes specifisches Gewicht hat, kann man auch Flaschen, in welchen die Gasleitungsröhre bis auf den Boden reicht, direct damit anfüllen. Die Flaschen müssen vollkommen trocken sein.

Eigenschaften. Das Siliciumtetrafluorid ist ein farbloses coërcibles Gas. Dichte: 52,2. Durch den Versuch wurde sie als 52,09 (auf Luft = 1 bezogen als 3,6) gefunden. Die Analyse ergab, dass mit 1 Mgt. Fluor (= 19 Gwth.) 7,1 Gwth. Silicium verbunden sind, woraus nothwendig folgt, dass in 1 Vol. dieses Siliciumfluorids 2 Vol. Fluorgas (entsprechend 38 Gwthn.) mit 14,2 Gwthn. Silicium verbunden sind; denn 38 + 14,2 = 52,2, und es wären demnach in dem Fluorid die 2 Volume Fluorgas mit dem Siliciumgas auf 1 Vol. condensirt. Es findet aber nach unserm Condensationsgesetz fast ohne Ausnahme Condensation auf 2 Volume statt. Wir haben deshalb auch hier anzunehmen, dass 4 Vol. Fluorgas mit dem Siliciumgas (welches 28,4 Gwthn. entspricht) auf 2 Volume condensirt sind. Und da das Siliciumtetrafluorid jedenfalls als Analogon des Carbontetrachlorids zu betrachten ist, in dem Carbontetrachlorid aber 4 Vol. Chlorgas mit 1 Vol. Carbongas zu 2 Volumen des Chlorids condensirt sind, so ist auch hier anzunehmen, dass die 4 Vol. Fluorgas mit 1 Vol. Siliciumgas zu 2 Vol. des Fluorids condensirt sind, wonach die Dichte des Siliciumgases nothwendig 28,4 sein muss. Als Bestätigung wird sich bei der entsprechenden Chlorverbindung zeigen, dass bei Annahme dieser Dichte auch dort, wie es das Gesetz verlangt, die Gase auf 2 Volume condensirt sind. Da nun in dem Fluorid mit 4 Vol. Fluor 1 Vol. Siliciumgas verbunden ist, so geben wir ihm die Formel: $Si F_4$. Sie entspricht 2 Volumen, ihr Mischungsgewicht 104,4 und das Mischungsgewicht des Siliciums ist daher 104,4 — 4 . 19 = 28,4. Eigenschaften.

Das Gas hat einen erstickenden Geruch und raucht an der Luft, indem es sich mit der Feuchtigkeit derselben in Hydriumsilicat und Hydriumsilicofluorid umsetzt. (S. weiter unten).

Verhalten des Siliciumfluorids zu Metallen.

Wird Kalium in dem Gase erhitzt, so verbrennt es mit dunkelrother Flamme. Es bildet sich Kaliumfluorür, Kaliumsilicofluorid und Kaliumsilicür. — Wird das Gemenge mit Wasser behandelt, so lösen sich die beiden Salze auf und das Kaliumsilicür hinterlässt unter starker Hydriumentwicklung hydriumhaltiges Silicium.

In ähnlicher Weise verhält sich das Siliciumfluorid zu Natrium und Eisen.

* Der Sand kann durch feines Glaspulver ersetzt werden. Das Glas ist ein Gemenge von mehreren Silicaten und kann in Betreff dieser Reaction als: $m Me_2 O + n Si O_2$ betrachtet werden.

Verhalten des Siliciumfluorids zu den Fluorüren.

Bringt man das Siliciumfluorid mit Fluorüren (in trocknem Zustand oder in wässriger Lösung) in Berührung, so entstehen Verbindungen, welchen die generelle Formel: $Me_2\ Si\ F_6$ entspricht: $2\ Me\ F$ u. $Si\ F_4$ geben $Me_2\ Si\ F_6$.— Diese Verbindungen sind in jeder Beziehung mit den weiter unten zu besprechenden Silicaten: $Me_2\ Si\ O_3$ vergleichsfähig, was auch besonders deutlich dadurch hervortritt, wenn obige Formel in: $Me_2\ Si\ (F_2)_3$ abgeändert wird, wonach die 6 Mgte. des monodigen Fluors dieselbe Function hätten, welche den 3 Mgtn. des diodigen Oxygens in den Silicaten zukommt. Wir werden diese den Silicaten ähnlichen Salze Silicofluoride nennen, z. B. Kaliumsilicofluorid. Gewöhnlich nennt man diese Verbindungen schlechtweg Fluorsiliciummetallle: Fluorsiliciumkalium. Die generelle atomistische Formel ist: [$Me\ F,\ Si\ F_2$]. — Die meisten Silicofluoride sind in Wasser leicht löslich. Durch anhaltendes Glühen werden sie (ähnlich den Carbonaten) zersetzt. Es entweicht Siliciumfluorid mit Hinterlassung des Fluorürs. — Mit den elektropositiven Metallen erhitzt bilden sich Fluorüre unter Abscheidung von Silicium oder gleichzeitiger Bildung von Silicüren. (Siehe oben Darstellung des Siliciums). — Lässt man auf ein Silicofluorid, z. B. auf Natriumsilicofluorid Hydriumsulfat einwirken, so entweicht zunächst Siliciumfluorid und bei darauf folgendem Erwärmen Hydriumfluorür. Wir haben hier anzunehmen, dass sich das Natriumsilicofluorid und das Hydriumsulfat in Natriumsulfat und Hydriumsilicofluorid umsetzt. Dieses letztere kann aber für sich (ähnlich dem Hydriumsulfit) nicht bestehen und spaltet sich daher in Hydriumfluorür und Siliciumfluorid: $Na_2\ Si\ F_6$ u. $2\ H_2\ S\ O_4$ geben $Na_2\ S\ O_4$ u. $2\ H\ F$ u. $Si\ F_4$. — (Durch dieses Verhalten werden bei analytischen Untersuchungen die Silicofluoride erkannt). — Leitet man in die wässrige Lösung des Hydriumfluorürs Siliciumfluorid, so entsteht in Wasser leicht lösliches Hydriumsilicofluorid: $H_2\ Si\ F_6$. Näheres über dieses Salz siehe weiter unten. — Versetzt man die wässrige Lösung eines Silicofluorids mit einem löslichen Oxür, z. B. Natriumhydrat, so bildet sich Natriumfluorür und Hydriumsilicat, welches letztere sich als amorpher Niederschlag abscheidet: $Na_2 Si F_6$ u. $4\ Na H, O$ geben $6\ Na F$ u. $H_4 Si O_4$ (?)

Silicofluoride.

Verhalten des Siliciumfluorids zu den Oxüren.

Tritt Siliciumfluorid mit Oxüren in Wechselwirkung, so ist dieselbe in den meisten Fällen von einer Feuererscheinung begleitet und das Product der Einwirkung ist ein Silicat neben einem Fluorür, oder wenn hinreichend Siliciumfluorid vorhanden war, Silicofluorid: $3 Me_2 O$ u. $3 Si F_4$ geben $Me_2 Si O_3$ u. $2 Me_2 Si F_6$. — Wir werden hier nur auf das Verhalten des Siliciumfluorids zum Hydriumoxür (Wasser) näher eingehen und besonders das dabei entstehende Hydriumsilicofluorid in's Auge fassen.

Hydriumsilicofluorid: $H_2 Si F_6$; Kieselfluorwasserstoff, Fluorsiliciumwasserstoff: [$H F,\ Si F_2$], wohl auch, jedoch ganz mit Unrecht, dreifach flusssaure Kieselerde genannt.

Spritzt man in eine mit Siliciumfluoridgas gefüllte Flasche Wasser oder lässt man zu über Quecksilber aufgefangenem Gas Wasser treten, so bildet sich augenblicklich unter Abscheidung von gallertartigem Hydriumsilicat in Wasser lösliches Hydriumsilicofluorid: 3 H_2O u. 3 SiF_4 geben H_2SiO_3 u. 2 H_2SiF_4.

Darstellung. Wie oben erwähnt wurde, kann das Hydriumsilicofluorid durch directe Vereinigung von Hydriumfluorür und Siliciumfluorid erhalten werden. Einfacher und bequemer erhält man das Hydriumsilicofluorid durch Einleiten von Siliciumfluoridgas in Wasser; da sich aber durch das sich dabei abscheidende gallertartige Hydriumsilicat die Ausströmungsöffnung der Gasleitungsröhre sehr bald verstopfen würde, so lässt man die Gasleitungsröhre unter Quecksilber münden, so dass erst die aus dem Quecksilber emporsteigenden Blasen mit dem Wasser in Berührung kommen. — Das Hydriumsilicofluorid ist durch die Darstellung des krystallinischen Silicium von besonderer Bedeutung geworden. Zur Darstellung des Hydriumsilicofluorids in etwas grössern Mengen ist der Figur 138 im Durchschnitt abgebildete Apparat sehr zweckmässig. — In eine gewöhnliche Flasche aus grünem Glas *A* bringt man ein inniges Gemenge von gleichen Theilen Flussspathpulver und Sand (oder Glaspulver) und übergiesst dasselbe mit wenigstens 6 Theilen Schwefelsäure, so dass nach dem Vermengen ein dünner Brei entsteht.* Als Vorlagegefäss *B* kann man sich einer tubulirten Glocke oder einer Flasche mit abgesprengtem Boden bedienen. Man verschliesst den Hals mit einem gut passenden Kork, jedoch so, dass nicht der ganze Hals von dem Kork erfüllt wird und stellt das Gefäss, wie es die Figur zeigt, umgekehrt auf eine geeignete Unterlage. Die Gasleitungsröhre sei, besonders der Theil, welcher direct mit der Flasche *A* in Verbindung steht, möglichst weit, damit sie sich nicht so leicht, wenn gegen Ende etwas Feuchtigkeit übergehen sollte, verstopfe. Sie muss bis in den Hals der Flasche hinabreichen, welcher mit Quecksilber gefüllt ist, Erst nachdem die Mündung des Gasleitungsrohrs mit Quecksilber bedeckt ist, wird das Gefäss *B* mit Wasser gefüllt. — Ist Alles so weit vorbereitet, so wird die Reaction, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, durch langsames vorsichtiges Erwärmen unterstützt. (Dasselbe geschieht nicht durch directes Feuer, sondern durch ein Sandbad). Ist die Operation beendet, so trennt man durch Lüften des Korks** des Gefässes *B* das Quecksilber von dem Inhalt und lässt dann ebenfalls durch Lüften des Korks die Lösung des Hydriumsilicofluorids ablaufen. Das gallertartige Hydriumsilicat, welches noch sehr viel der Lösung zurückhält, wird ausgepresst, dann noch einmal mit Wasser übergossen und abfiltrirt, wodurch eine verdünntere Lösung erhalten wird. (Des Hydriumsilicat hinterlässt nach dem Glühen reines Siliciumdioxyd).

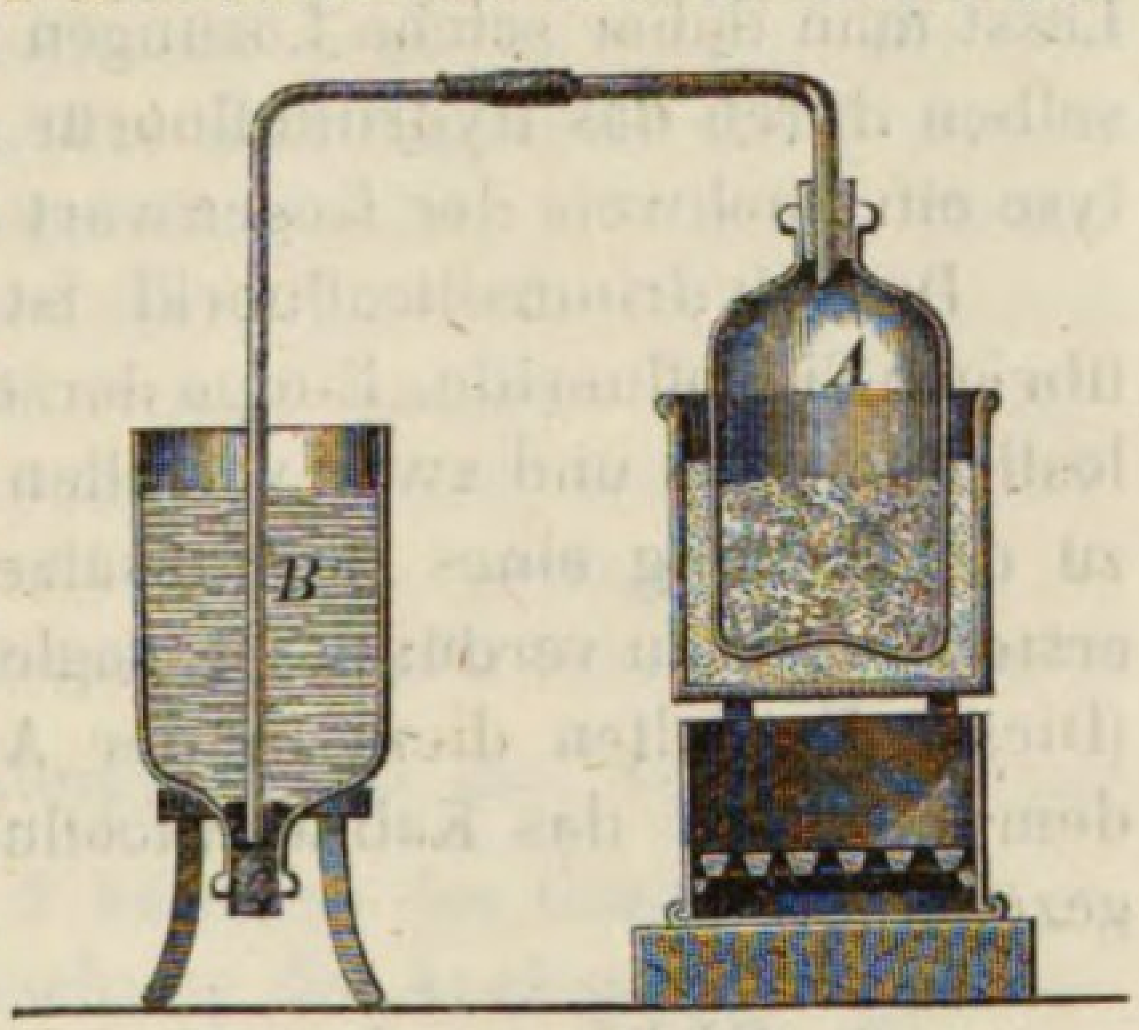


Fig. 138.

* Die Flasche darf wegen des Schaumens der Masse nicht über die Hälfte gefüllt sein. Man thut gut, Sand und Flussspathpulver vor dem Einbringen gut zu trocknen.

** Man kann an dem Kork auch einen Quetschhahn oder dergl. anbringen.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Für sich lässt sich das Hydriumfluorsilicat nicht erhalten, da es, wie oben schon bemerkt, bei gewöhnlicher Temperatur nicht bestehen kann, und sich in Hydriumfluorür und Siliciumfluorid spaltet. Die concentrirteste wässrige Lösung enthält auf 1 Mgt. des Silicofluorids ungefähr 6 Mgte. Wasser: $H_2 Si F_6 + 6 H_2 O$.

Die wässrige Lösung hat einen sehr sauern Geschmack und Geruch. Die Verdampfung der concentrirten Lösung beginnt schon bei 40° und zwar unter Zersetzung, indem auch hier zunächst Siliciumfluorid entweicht, wodurch eine Lösung hinterbleibt, welche neben Silicofluorid auch Hydriumfluorür enthält. Lässt man daher solche Lösungen in Glasgefässen verdunsten, so werden dieselben durch das Hydriumfluorür angegriffen. (Es beruht hierauf in der Analyse ein Nachweis der Gegenwart des Hydriumsilicofluorids).

Das Hydriumsilicofluorid ist der Ausgangspunkt zur Darstellung aller übrigen Silicofluoride. Einige derselben zeichnen sich durch besondere Schwerlöslichkeit aus und zwar vor allen das Bariumsilicofluorid. Giebt man daher zu der Lösung eines Bariumsalzes Hydriumsilicofluorid, so entsteht, wenn erstere nicht zu verdünnt ist, sogleich ein Niederschlag von Bariumsilicofluorid. (Dieses Verhalten dient in der Analyse als Reaction auf Barium). Ausserdem ist noch das Kaliumsilicofluorid durch grosse Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

β. Chlor und Silicium.

Siliciumtetrachlorid: $Si Cl_4$; Siliciumchlorid, Chlorsilicium: $[Si\ Cl_2]$. Chlor vereinigt sich in der Hitze direct mit dem Silicium zu Siliciumtetrachlorid. Ausserdem erhält man diesen interessanten Körper, wenn man über ein inniges Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle trocknes Chlorgas leitet. Es dient hierzu der Figur 139 abgebildete Apparat. Das Gemenge von

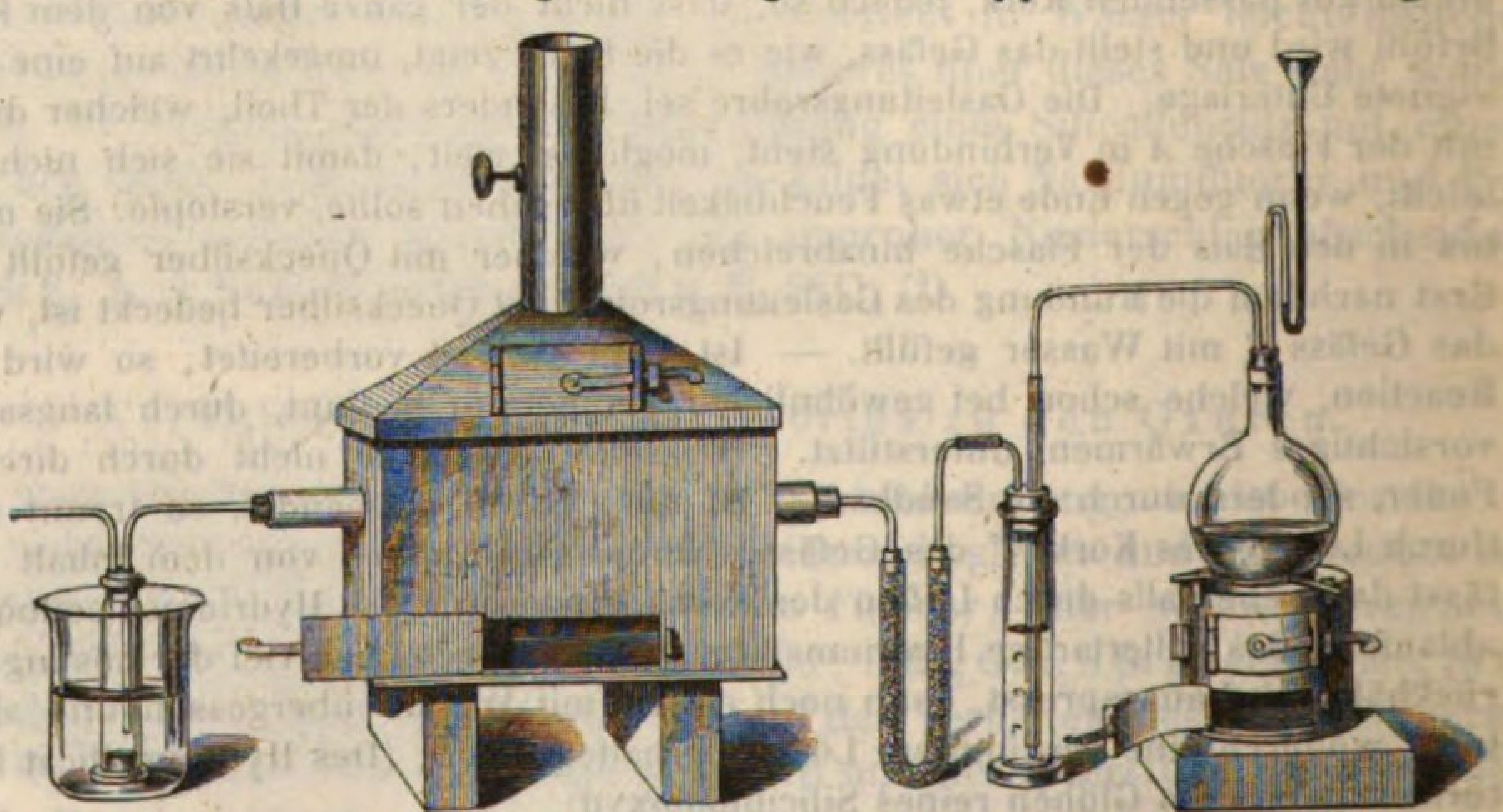


Fig. 139.

Kohle und Siliciumdioxyd wird in einem Porzellanrohre bis zum Glühen erhitzt und dann in der Weise, wie es die Figur zeigt, Chlorgas darüber geleitet. (Das Chlor wird durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet). Durch Chlor

allein wird aus dem Siliciumdioxyd unter keinen Umständen das Oxygen deplacirt, aber dadurch, dass in der Glühhitze Carbon zugegen ist, und diess zugleich seinen Chemismus gegen das Siliciumdioxyd geltend macht, wird letzterem das Oxygen unter Bildung von Carbonmonoxyd entzogen und das Chlor vereinigt sich mit dem Silicium zu Siliciumchlorid: $Si\,O_2$ u. $2\,C$ u. $4\,Cl$ geben $2\,C\,O$ u. $Si\,Cl_4$. Das Carbonmonoxyd entweicht als Gas, während sich das Siliciumchlorid in der wohlabgekühlten Vorlage zu einer durch Chlor gelb gefärbten Flüssigkeit condensirt. *

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Siliciumchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit; specifisches Gewicht 1,523. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und raucht an der Luft sehr stark, indem es sich mit der Feuchtigkeit derselben zersetzt. — Der Siedepunkt des Siliciumchlorids liegt bei 59°. Die Dichte des Gases ist 85,2. Durch den Versuch wurde dieselbe als 85,4 (auf Luft = 1 bezogen als 1,523) gefunden. Da nun, wie sich weiter unten herausstellen wird, mit 28,4 Gwthn. = 1 Mgt. = 1 Vol. Silicium 4 Mgte. = 4 Vol. Chlorgas verbunden sind, so müssen die 5 Volume Gas in dem Siliciumtetrachlorid auf 2 Volume condensirt sein; denn $\frac{28,4 + 4 \,.\, 35,5}{2} = 85,2$; das Mischungsgewicht des Siliciumchlorids entspricht daher, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases.

Das Siliciumtetrachlorid ist in jeder Beziehung das Analogon des Carbontetrachlorids oder des Siliciumtetrafluorids. — Erhitzt man Kalium in dem Dampf, so bildet sich Kaliumchlorür und amorphes Silicium wird abgeschieden. Mit Wasser setzt sich das Siliciumchlorid unter starker Erhitzung in Hydriumchlorür und Hydriumsilicat um. Wird diess letztere erhitzt, so entweicht Wasser mit Hinterlassung von Siliciumdioxyd. Lässt man daher Wasser und Siliciumchlorid in der Hitze auf einander einwirken, so bildet sich Hydriumchlorür und Siliciumdioxyd: $Si\,Cl_4$ u. $2\,H_2O$ geben $4\,H\,Cl$ u. $Si\,O_2$. Es übernehmen hier also einfach 2 Mgte. des diodigen Oxygens die Function der 4 Mgte. des monodigen Chlors.

Schüttet man Siliciumchlorid auf Wasser, so erfolgt die Umsetzung mit dem Wasser nur nach und nach und ohne Abscheidung von gallertartigem Siliciumdioxyd. Man kann annehmen, dass unter diesen Umständen das dem Hydriumsilicofluorid analoge Hydriumsilicochlorid entsteht neben einem in Wasser ebenfalls löslichen Hydriumsilicat oder dass in dem Wasser ein Hydriumsilicat gelöst sei, in welchem 2 Mgte. Oxygen durch 4 Mgte. des monodigen Chlors vertreten sind:

$$3\,Si\,Cl_4 \text{ u. } 3\,H_2O \text{ geben } H_2\,Si\,O_3 \text{ u. } 2\,H_2\,Si\,Cl_6 \text{ oder}$$
$$Si\,Cl_4 \text{ u. } H_2O \text{ geben } H_2\,Si\,O\,(Cl_2)_2.$$

Beim Erwärmen entweicht aus der Lösung Hydriumchlorür und in demselben Maasse scheidet sich das Hydriumsilicat gallertartig aus.

Das Siliciumchlorid eignet sich vor allen andern Siliciumverbindungen zur Bestimmung des Mischungsgewichts des Siliciums. — Angenommen, man

* Diese ganz ausgezeichnete Methode zur Darstellung von Chloriden wurde durch *Oersted* eingeführt.

habe 5 Grm. Siliciumchlorid durch Wasser zersetzt und aus dem entstandenen Hydriumchlorür durch Versetzen mit Silbernitrat 16,846 Grm. Silberchlorür, Ag Cl, erhalten. — In 1 Mgt. Silberchlorür 143,5 sind 35,5 Chlor und in 16,846 Silberchlorür sind daher $\frac{35,5}{143,5}$. 16,846 = 4,167 Chlor enthalten. — Da, wie oben gezeigt wurde, dem Siliciumchlorid die Volumformel: $Si\,Cl_4$ beigelegt werden muss, so berechnet sich das Mischungsgewicht des Siliciums einfach als $\frac{0,833}{4,167}$. (4 . 35,5) = 28,39, wofür wir aber in Berücksichtigung anderer Bestimmungen, bei welchen die Zahl etwas höher gefunden wurde, 28,4 setzen.

Mischgwt. des Siliciums.

Siliciumdichlorid: $Si\,Cl_2$. Lässt man über nahe bis zum Glühen erhitztes Silicium Hydriumchlorürgas streichen, so bildet sich unter Hydriumgasentwicklung eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die nach der Analyse auf 3 Mgte. Silicium 10 Mgte. Chlor und 4 Mgte. Hydrium enthält, und rechnen wir auf je 1 Mgt. Hydrium 1 Mgt. Chlor, so bleiben für die 3 Mgte. Silicium 6 Mgte. Chlor: $4\,H\,Cl + 3\,Si\,Cl_2$. — Der eigentliche chem. Charakter dieser Verbindung ist noch nicht festgestellt; man thut daher einstweilen am besten, die Flüssigkeit als eine Verbindung von 4 Mgtn. Hydriumchlorür und 3 Mgtn. Siliciumdichlorid aufzufassen. (Wären in der Verbindung statt 4 nur 3 Mgte. Hydriumchlorür enthalten, so würde die Formel einfach in: $H\,Cl + Si\,Cl_2$ oder $H\,Si\,Cl_3$ übergehen. Dürften in der Verbindung aber auf die 3 Mgte. Siliciumdichlorid statt der 4 Mgte. Hydriumchlorür 6 Mischungsgewichte angenommen werden, so ginge die Formel in $2\,H\,Cl + Si\,Cl_2$ oder $H_2\,Si\,Cl_4$ über. Die letztere Formel liesse sich sehr gut mit dem Hydriumsilicochlorid: $H_2\,Si\,Cl_6$ oder Hydriumsilicofluorid: $H_2\,Si\,F_6$ vergleichen). — Die Flüssigkeit siedet schon bei 40°. Der Dampf ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit grüner Flamme. — Wird der Dampf durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so bildet sich unter Abscheidung von Silicium Siliciumtetrachlorid und Hydriumchlorür. — Mit Wasser in Berührung zersetzt sich das Siliciumdichlorid momentan in Hydriumchlorür und in einen weissen unlöslichen Körper um, welcher **Siliciumoxyd** genannt wird und dessen Zusammensetzung nach dem Resultat der Analyse durch die Formel: $3\,Si\,O + 2\,H_2\,O$ gegeben ist. Wir werden auf diesen Körper weiter unten zurückkommen.

γ. Brom und Silicium.

Siliciumtetrabromid: $Si\,Br_4$. Dieser Körper ist das vollkommenste Analogon des entsprechenden Clorids und wird wie dasselbe erhalten.

Dasselbe gilt von der Verbindung des **Siliciumdibromids** mit Hydriumbromür.

δ. Iod und Silicium.

Das den vorigen Verbindungen entsprechende Siliciumtetraiodid ist noch nicht bekannt. Durch Behandlung von Silicium mit Hydriumiodür entsteht das dem Siliciumdichlorid entsprechende **Siliciumdiiodid**.

b. Silicium und die elektronegativen Diode.

α. Oxygen und Silicium.

Siliciumdioxyd: Si O_2; Kieselsäureanhydrid, Kieselsäure, Kieselerde: [*Si* O_2]. Wie schon beim Silicium erwähnt, verbrennt das amorphe Silicium beim Erhitzen in Gegenwart von Oxygen zu Siliciumdioxyd. Die Reaction ist analog dem Verbrennen des Siliciums in Chlorgas zu Siliciumtetrachlorid. Bei der Vereinigung von Silicium mit Oxygen entgeht aber ein ein kleiner Theil des Siliciums stets der Oxydation, indem das entstandene Dioxyd durch Umhüllung einen Theil des Siliciums vor der Verbrennung schützt. — Durch den directen Versuch wurde gefunden, dass das durch directe Oxydation einer abgewogenen Menge Silicium erhaltene Verbrennungsproduct 51,92 Proc. Oxygen enthält. Als Mischungsgewicht des Siliciums wurde oben Seite 330 die Zahl 28,4 festgesetzt. Da sich nun mit 48,08 Gwthn. Silicium 51,92 Gwthe. Oxygen verbanden, so vereinigen sich mit 28,4 (1 Mgt.) $\frac{51,92}{48,08} \cdot 28,4 = 30,8$ Gwthe., also nahezu 2 Mischungsgewichte. — Ausserdem muss, wie wir oben zeigten, dem durch Verbrennung von Silicium in Chlorgas erhaltenen Chlorid jedenfalls die Formel: Si Cl_4 beigelegt werden, und da sich diess in der Hitze mit Wasser gerade auf in Hydriumchlorür und in ein Siliciumoxyd, welches auf 1 Mgt. Silicium 2 Mgte. Oxygen enthält, umsetzt, so ist dasselbe als Analogon des Siliciumchlorids zu betrachten. Wir geben daher dem Oxyde die Formel: Si O_2 und nennen es demzufolge Siliciumdioxyd. Die atomistische Formel desselben ist: [*Si* O_2], woraus als Atomgewicht des Siliciums die Zahl 14,2 folgt.

Vorkommen. Das Siliciumdioxyd kommt in der Natur in grosser Menge vor und zwar zum Theil in ausgezeichneten Krystallen, meistens aber bloss krystallinisch oder amorph, verschiedene Mineralien bildend. Auch ist das Siliciumdioxyd ein wesentlicher Bestandtheil mancher Infusorien, der Epidermis der Gräser, der Federn und aller Pflanzenaschen, hier jedoch nur in sehr geringer Menge und in Form von Silicaten.

Darstellung. Künstlich erhält man das Siliciumdioxyd durch Erhitzen der Hydriumsilicate.

Eigenschaften. Krystallisirt kommt das Siliciumdioxyd in der Natur als Quarz vor. Die reinen Krystalle heissen Bergkrystalle. Die Grundform ist das Rhomboëder; aber in dieser tritt das Oxyd nur höchst selten auf, sondern fast stets in 6seitig zugespitzten Säulen, die oft eine bedeutende Grösse erreichen. Das specifische Gewicht ist 2,65. — Unreinere Varietäten sind der Sandstein. — Im amorphen Zustand findet sich das Siliciumdioxyd als Opal. — Das künstlich dargestellte Siliciumdioxyd ist ein weisses Pulver. Eigenschaften.

Das Siliciumdioxyd ist im gewöhnlichen Ofenfeuer unschmelzbar; vor dem Knallgasgebläse aber schmilzt es zu einer amorphen glasartigen Masse. — In den höchsten Hitzegraden ist es flüchtig. — Das Siliciumdioxyd wird von Hydriumsalzen, mit Ausnahme des Hydriumfluorürs, nicht angegriffen, dieses aber giebt mit ihm unter Bildung von Hydriumoxür leichtflüchtiges Siliciumtetrafluorid. (Siehe S. 324). — Auch von Kalium- und Natriumhydratlösung wird das natürlich vorkommende Siliciumdioxyd nicht angegriffen; wird aber

das künstliche amorphe Oxyd damit erhitzt, so entstehen die entsprechenden in Wasser leicht löslichen Silicate.

Verhalten des Siliciumdioxyds zu den Oxüren.

Das Siliciumdioxyd lässt sich mit den Oxüren fast in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Die daraus hervorgehenden Producte sind in der Regel amorphe glasartige Massen und werden im Allgemeinen Silicate genannt.— Da jedoch die geschmolzenen Massen von dem Oxür, so wie von dem Siliciumoxyd sehr verschiedene Mengen auflösen, die sich beim Erstarren nicht trennen, so können auf diese Weise sehr wenig Verbindungen nach festen Verhältnissen erhalten werden. Silicate von bestimmter Zusammensetzung lassen sich ausser durch Zusammenschmelzen der Oxyde in geeignetem Verhältniss fast nur durch Krystallisation aus Wasser erhalten; ausserdem kommt aber eine Unzahl wohlkrystallisirter Silicate, welche ihre Bestandtheile in ganz bestimmten Verhältnissen enthalten, in der Natur vor. Beim Studium der Silicate nach festen Verhältnissen hat sich herausgestellt, dass sich das diodige Silicium in dieser Beziehung zwar zunächst wie das diodige Carbon, ausserdem aber dem Phosphor ganz analog verhält. Wir sahen dort, dass die verschiedenen Phosphate sich als durch Vereinigung von 1 Mgt. Phosphorpentoxyd mit 1, 2 oder 3 Mgtn. Oxür entstanden betrachten lassen und wir werden finden, dass sich dieselbe Betrachtung auf die Silicate anwenden lässt. So entständen durch die Vereinigung von 1, 2 oder 3 Mgtn. Oxür Silicate der generellen Formel: $Me_2\ Si\ O_3$; $Me_4\ Si\ O_4$; $Me_6\ Si\ O_5$ etc. Aber ausserdem werden wir noch viele Silicate finden, deren Zusammensetzung am einfachsten durch Formeln, wie die folgenden sind, gegeben sein möchten: $Me_2\ O$ u. $2\ Si\ O_2$ geben $Me_2\ Si_2\ O_5$ oder $3\ Me_2\ O$ u. $2\ Si\ O_2$ geben $Me_6\ Si_2\ O_7$ etc.

Silicate.

Das Studium der Silicate wird aber besonders noch dadurch schwierig, dass es gerade diese Klasse von Verbindungen ist, in welcher die Vertretung eines Elements durch ein andres nach ganz beliebigen Verhältnissen im höchsten Grade ausgebildet ist, indem sich oft bis gegen 10 verschiedene Metalle in den verschiedensten Verhältnissen zu elektrisch aequivalenten Mengen ergänzen. — Aus diesem Grunde lassen sich auch die Silicate nicht wohl bei den in ihnen enthaltenen Metallen abhandeln; es wird daher gerathen sein, dieselben nach der Betrachtung der übrigen Elemente in einem eignen Abschnitt folgen zu lassen und hier nur auf das Hydriumsilicat etwas näher eingehen.

Die Silicate sind bis auf einige des Kaliums und Natriums in Wasser unlöslich. — Sie sind sämmtlich schmelzbar, aber um so schwieriger, je mehr Silicium sie enthalten, einige schmelzen nur im Knallgasgebläse. Die an Silicium sehr reichen werden von Hydriumsalzen nicht angegriffen; die meisten aber setzen sich mit Hydriumchlorür oder Hydriumsulfat in die entsprechenden löslichen Salze und in unlösliches Hydriumsilicat um. — Durch Hydriumfluorür werden die Silicate sämmtlich zersetzt. Es bilden sich die entsprechenden Fluorüre und das Silicium entweicht als Siliciumfluorid.

Dieses Verhalten ist für die Analyse von der grössten Wichtigkeit. — Ausserdem beruht hierauf noch die Anwendung des Hydriumflorürs zum Glas-

ätzen. Das Glas ist nämlich als ein sehr siliciumreiches amorphes Silicat zu betrachten. Kommt mit der spiegelnden Oberfläche desselben gasförmiges Siliciumfluorid oder eine wässrige Lösung desselben in Berührung, so wird es an dieser Stelle angegriffen und erscheint nach dem Trocknen matt, geätzt und lässt man das Fluorid längere Zeit einwirken, so entsteht zugleich an der betreffenden Stelle eine Vertiefung.

Figur 140 zeigt einen einfachen Apparat, um eine Glasplatte zu ätzen. Man macht in den Boden eines Cigarrenkästchens oder dergleichen eine Oeffnung und stellt dasselbe über einen Blei- oder Platintiegel, welcher mit einem Brei von Flussspathpulver und Schwefelsäure beschickt ist. Der Deckel des Kästchens wird nach der Grösse der Glasplatte ausgeschnitten. Die Glasplatte wird mit einer schützenden Decke, am besten Kupferstecherfirniss überzogen und die Schrift oder Zeichnung mit einer Nadel eingravirt. Man legt die so vorbereitete Platte dann mit der Gravirung nach unten auf das Kästchen und verklebt die Fugen mit Papier. (Es ist zu rathen, auch die obere Seite der Glasplatte mit einem schützenden Ueberzug zu versehen). Das Kästchen hat ausserdem noch eine kleine seitliche Oeffnung. Ist Alles so weit vorbereitet, so wird die Entwicklung des Hydriumfluorürs durch sehr gelindes Erwärmen unterstützt. — Nach der Aetzung entfernt man den Firniss mit Terpentinöl.

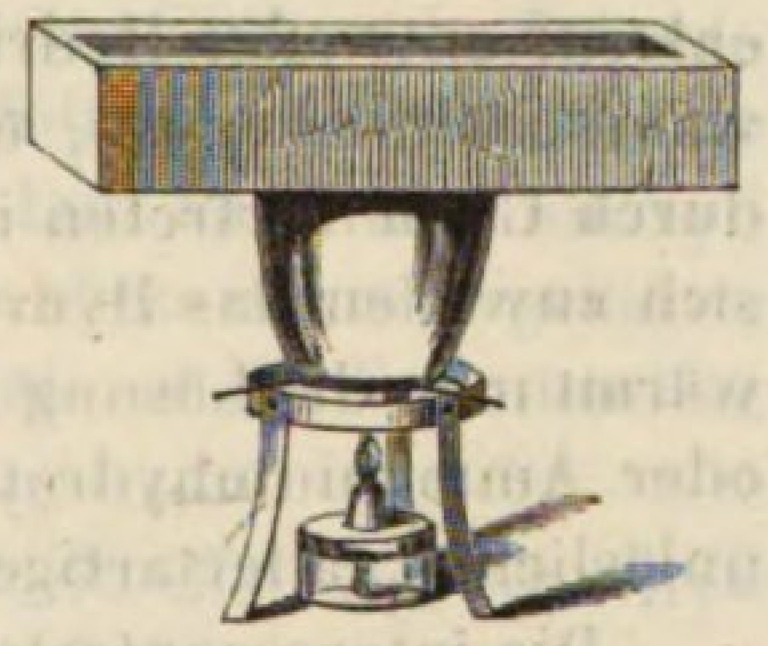


Fig. 140.

Hydriumsilicat: $H_2 Si O_3$ (?); Kieselsäurehydrat, wasserhaltige Kieselerde. Dieses Silicat bildet sich, wie wir oben gesehen haben, durch Einwirkung von Wasser auf Siliciumchlorid oder -Fluorid. Ausserdem erhält man es durch Zersetzung gewisser Silicate mit Hydriumsalzen. Versetzt man z. B. die wässrige Lösung von Kaliumsilicat mit Hydriumsulfat, so bildet sich Kaliumsulfat und das Hydriumsilicat scheidet sich als gallertartiger Niederschlag ab. Die Zusammensetzung des Hydriumsilicats ist nicht mit Sicherheit festgestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet scheint dem Niederschlag die Formel: $H_2 Si O_3$ zu entsprechen; aber schon bei 100° giebt derselbe Wasser ab und geht in: $H_2 S_2 O_5$ oder $H_2 Si O_3 + Si O_2$ über. Bei weiterem Erhitzen hinterbleibt reines Siliciumdioxyd. — Das einmal ausgeschiedene Hydriumsilicat ist in Wasser nur äusserst wenig löslich.

Mit Kalium- oder Natriumhydratlösung bildet das Hydriumsilicat wieder leicht lösliches Kalium- oder Natriumsilicat. — Wird das gallertartige Hydriumsilicat mit gewissen Hydriumsalzlösungen behandelt, so geht ein geringer Theil davon wieder in Lösung. Ueber die Natur dieser Lösungen ist man noch lange nicht im Klaren. Von einer einfachen Lösung kann nicht die Rede sein. Möglich, dass ein Theil des Oxygens durch die negativen Bestandtheile der Salze vertreten wird und dass hierdurch die Löslichkeit bedingt ist. (Vergleiche das Verhalten des Hydriumchlorürs zum Wasser). — Wegen dieses Verhaltens bleibt bei der Zersetzung der Silicate durch Hydriumsalze stets etwas Silicium in Lösung. Will man daher, wie diess bei der Analyse der Silicate der Fall ist, das Silicium vollständig als Siliumdioxyd von den übrigen Bestandtheilen des Silicats trennen, so muss die Lösung zur Trockne abgedampft werden.

Dadurch wird das Hydriumsilicat theils zersetzt, theils geht es in eine unlösliche Modification über und bleibt dann beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser vollständig zurück. Nach dem Glühen des mit Wasser behandelten Rückstandes hat man reines Siliciumdioxyd, aus welchem nun die Menge des im Silicat enthaltenen Siliciums berechnet werden kann.

Giesst man die wässrige Lösung eines Silicats, also Natrium- oder Kaliumsilicat (Wasserglas), nach und nach und unter Umrühren in viel wässriges Hydriumchlorür ein, so scheidet sich kein Hydriumsilicat aus, sondern man erhält eine vollständig klare Lösung. In derselben muss neben Natriumchlorür entweder Hydriumchlorür und ein lösliches Hydriumsilicat, oder was wahrscheinlicher ist, ein Hydriumsilicat, in welchem ein Theil des Oxygens durch Chlor vertreten ist, angenommen werden. Aus solchen Lösungen setzt sich zuweilen das Hydriumsilicat in wohl ausgebildeten Krystallen ab. — Erwärmt man die Lösung oder bindet man das Chlor durch Zufügen von Natrium- oder Ammoniumhydrat an Natrium oder Ammonium, so scheidet sich sogleich unlösliches gallertartiges Hydriumsilicat aus.

Die interessanteste, aber ebenfalls nur wenig untersuchte Modification des Hydriumsilicats entsteht durch die gegenseitige Umsetzung von Siliciumdisulfid und Hydriumoxür. Es bildet sich hierbei Hydriumsulfür, welches als Gas entweicht, und ein in Wasser vollkommen lösliches Hydriumsilicat: $Si\,S_2$ u. $3\,H_2O$ geben $2\,H_2S$ u. $H_2Si\,O_3$. — Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich zuerst eine Gallerte ab und zuletzt hinterbleibt eine erdige Masse, die aber in Wasser wieder vollständig löslich ist.

Vorkommen. Im Quell- und Brunnenwasser finden sich fast stets kleine Mengen des Hydriumsilicats in Lösung. Manche Quellen sind besonders reich daran. Aus solchen Quellen setzt sich das Silicat als sogenannter Kieselsinter ab. — In der Natur kommen mehrere Mineralien vor, welche als in Veränderung begriffene Hydriumsilicate zu betrachten sind, z. B. die Opale.

Siliciumoxyd. Wie oben erwähnt, zersetzt sich die Verbindung von Siliciumdichlorid und Hydriumchlorür mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung in Hydriumchlorür und einen weissen unlöslichen Körper, dessen Zusammensetzung nach dem directen Versuch durch die Formel: $3\,Si\,O + 2\,H_2O$ gegeben ist. Würde der Körper statt 2 Mischungsgewichte 3 Mgte. Wasser enthalten, so könnte er als Hydriumsilicit: $H_2Si\,O_2$ betrachtet werden, dass sich von dem Silicat nur dadurch unterschiede, dass es 1 Mgt. Oxygen weniger enthielte und deshalb auch aus 1 Mgt. Hydriumoxür: H_2O und 1 Mgt. Siliciummonoxyd: $Si\,O$ entstanden gedacht werden könnte.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Siliciumoxyd, wie die Verbindung gewöhnlich genannt wird, ist ein weisser amorpher Körper, der auf Wasser schwimmt, aber in Aether untersinkt. — Beim Erhitzen unter Luftabschluss geht die Verbindung unter Entwicklung von Hydriumsilicür in Hydriumsilicat über. (Aehnlich wie das Hydriumphosphit durch Erhitzen unter Entwicklung von Hydriumphosphür in Hydriumphosphat übergeht). — Mit Natriumhydratlösung in Berührung bildet sich unter lebhafter Hydriumgasentwicklung Natriumsilicat. Das Siliciumoxyd ist in Wasser etwas löslich. Die Lösung geht

aber unter Hydriumentwicklung nach und nach in Hydriumsilicat über. — Wird mit Ausnahme des Hydriumfluorürs von Hydriumsalzen nicht angegriffen. — Wird es an der Luft bis gegen 300⁰ erhitzt, so verbrennt es mit glänzendem Lichte zu Wasser und Siliciumdioxyd.

(Das Siliciumoxyd wurde in neuester Zeit in dem Rückstand nachgewiesen, welcher bei der Auflösung des Roheisens durch Salzsäure bleibt. Es bildet sich hierbei aus dem im Roheisen enthaltenen Eisensilicür).

β. Schwefel und Silicium.

Siliciumdisulfid: $Si\,S_2$. Silicium verbrennt beim Glühen in Schwefelgas mit glänzendem Licht zu diesem Sulfid. — Das Siliciumdisulfid ist eine weisse erdige Masse; verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Siliciumdioxyd und Schwefeldioxyd; mit Wasser zersetzt es sich, wie oben schon angeführt, in Hydriumsulfür und in Wasser lösliches Hydriumsilicat. — Mit Kaliumsulfür vereinigt es sich zu Kaliumsulfosilicat.

Siliciumsulfochlorid: $Si\,Cl_{8/3}\,(S_{1/2})_{4/3}$. Leitet man ein Gemenge von Hydriumchlorür und Siliciumchlorid durch eine glühende Röhre, so erhält man neben Hydriumchlorür und Siliciumchlorid eine Flüssigkeit, welche auf 3 Mgte. Silicium 8 Mgte. Chlor und 2 Mgte. Schwefel enthält, also ein Chlorid, in welchem ein Theil des monodigen Chlors durch den diodigen Schwefel vertreten ist. Schreiben wir in der Formel: $Si_3\,Cl_8\,S_2$ statt der 2 Mgte. Schwefel: $4\,(S_{1/2})$ (da immer ein halbes Mgt. Schwefel einem Mgt. Chlor aequivalent ist), so geht die Formel in $Si_3\,Cl_8\,(S_{1/2})_4$ über, und wird diese nun durch 3 dividirt, so erhält man: $\frac{Si_3\,Cl_8\,(S_{1/2})_4}{3} = Si\,Cl_{8/3}\,(S_{1/2})_{4/3}$, woraus hervorgeht, dass in dem Chlorid $\frac{4}{3}$ Mgt. Chlor durch $\frac{4}{6}$ Mgt. Schwefel vertreten sind.

Das Siliciumsulfochlorid ist eine farblose rauchende Flüssigkeit, specifisches Gewicht 1,45. — Sie siedet bei 100⁰. Die Dichte des Gases ist 73,7. Durch den directen Versuch wurde sie als 73,51 (auf Luft = 1 bezogen als 5,2) gefunden. Es sind daher die Gase in dem Sulfochlorid, wie es die Regel verlangt, auf 2 Volume condensirt; denn $\frac{1\ Si + 2\frac{2}{3}\ Cl + \frac{2}{3}\ S}{2} = \frac{147,4}{2} = 73,7$ und das Mischungsgewicht 147,4 entspricht daher, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases. — In Berührung mit Wasser zersetzt sich das Siliciumsulfochlorid in Hydriumchlorür, Hydriumsulfür und Hydriumsilicat.

Durch fernere Behandlung des Siliciumsulfochlorids mit Hydriumsulfür in starker Glühhitze lässt sich höchst wahrscheinlich Siliciumdisulfid erhalten: $Si\,Cl_4$ u. $2\,H_2S$ geben $4\,H\,Cl$ u. $Si\,S_2$.

Ueber das Verhalten des Siliciums zu den übrigen Dioden ist nichts bekannt. — Mit dem Nitrogen vereinigt es sich in der Hitze direct zu einem Nitrür.

Hydriumsilicür: H_2Si (?); Siliciumwasserstoff. Oben Seite 324 wurde schon angeführt, dass sich das Silicium mit mehreren Metallen direct zu Silicüren vereinigt. Lässt man auf ein solches Silicür ein Hydriumsalz, z. B. Hydriumchlorür oder Hydriumsulfat einwirken, so bildet sich das entsprechende Salz und gasförmiges Hydriumsilicür. Das geeignetste Material zur

Darstellung dieser interessanten Verbindung ist das unter Magnium näher beschriebene Siliciummagnium. — Wirft man etwas gröblich gepulvertes Siliciummagnium in ein Gefäss, welches concentrirte Salzsäure enthält, so entwickelt sich sogleich Hydriumsilicürgas und jede emporsteigende Gasblase verbrennt, so wie sie mit der Luft in Berührung kommt, mit lebhaftem Glanz zu Hydriumoxür und Siliciumdioxyd, welches als weisser Rauch emporwirbelt. — Will man das Hydriumsilicür auffangen, so bedient man sich des des kleinen Figur 141 abgebildeten Apparats. Man bringt in das Fläschchen das Siliciummagnium und setzt den Kork mit Trichterröhre und möglichst weiter aber kurzer Gasleitungsröhre, welche in ein Gefäss mit Wasser mündet, auf und füllt nun das ganze Fläschchen sammt Gasleitungsröhre mit luftfreiem Wasser an. Hierauf giesst man nach und nach durch den Trichter, welcher bis auf den Boden des Fläschens reicht, concentrirte Salzsäure zu. Die Gasentwicklung beginnt sogleich und jede aus dem Wasser des Vorlagegefässes emporsteigende Blase verbrennt mit grossem Glanze. Das Gas kann über luftfreiem Wasser aufgefangen werden. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Siliciummagnium bildet sich eine braune schaumartige Masse, welche grösstentheils aus dem oben beschriebenen Siliciummonoxyd besteht. Diese Masse wird durch die Gasleitungsröhre mit in das Vorlagegefäss übergeführt und eben aus diesem Grunde muss diese Röhre möglichst weit sein, da sie sich ausserdem unausbleiblich verstopfen würde.

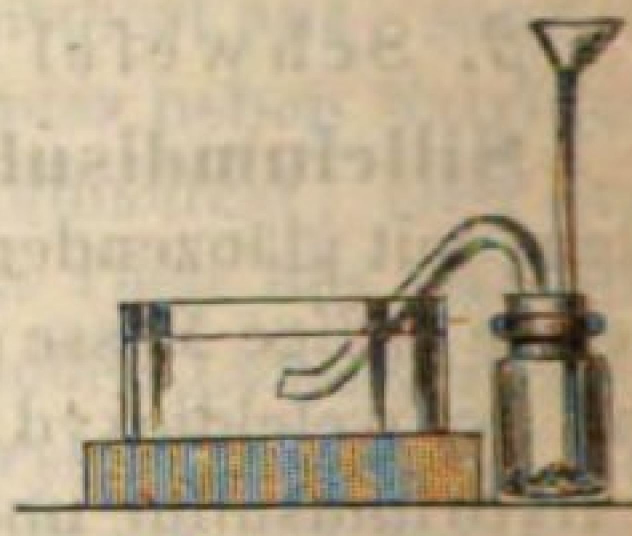


Fig. 141.

Zur Darstellung von grössern Mengen des Gases ist der Figur 142 abgebildete Apparat zweckmässig. Man bringt in die dreihalsige Flasche das gröblich gepulverte Magniumsilicium und übergiesst es mit so viel Wasser, dass die Trichterröhre dieser Flasche dadurch geschlossen wird. Nun entwickelt man aus dem zweiten kleinen Fläschchen so viel Hydriumgas, dass dadurch alle Luft aus dem Apparat verdrängt wird, und setzt jetzt erst durch Eingiessen von Salzsäure durch die Trichterröhre der dreihalsigen Flasche die Hydriumsilicürgasentwicklung in Gang.

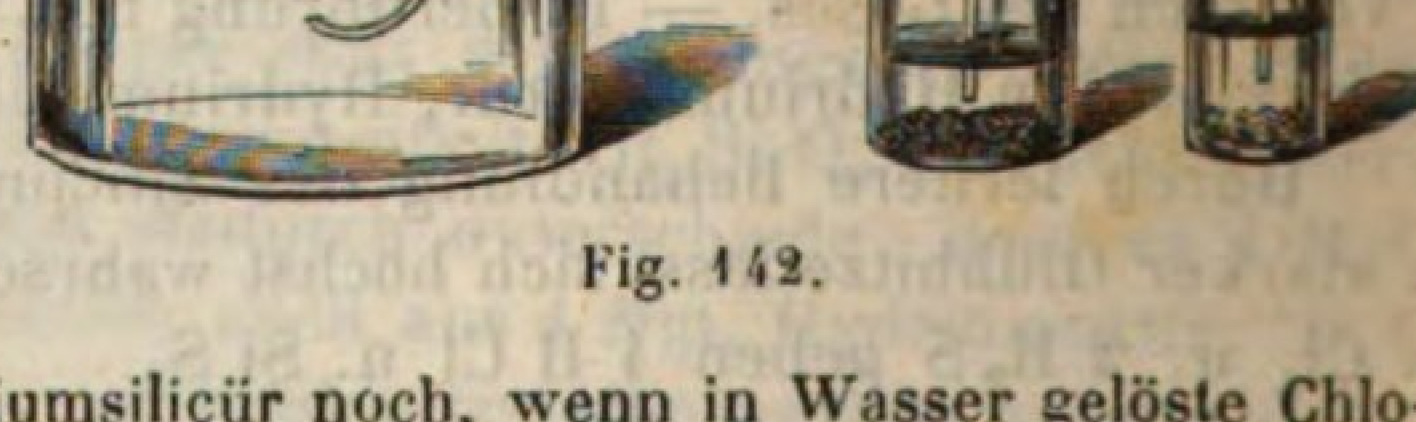


Fig. 142.

Ausserdem entsteht das Hydriumsilicür noch, wenn in Wasser gelöste Chlorüre durch einen starken elektrischen Strom zersetzt werden, dessen Anode aus siliciumhaltigem Aluminium besteht. Das Aluminium löst sich rasch auf und es entwickeln sich dabei an seiner Oberfläche Gasblasen, welche aus einem Gemenge von Hydriumgas und Hydriumsilicür bestehen und sich, so wie sie mit der Luft in Berührnng treten, entzünden.

Auch das aus Magniumsilicium durch Salzsäure entwickelte Hydriumsilicür ist mit sehr viel Hydriumgas gemengt, von welchem man es bis jetzt noch nicht zu trennen im Stande ist. Aus diesem Grunde ist die eigentliche Zusammensetzung des Hydriumsilicürs bis jetzt noch unbekannt.

Eigenschaften. Das Hydriumsilicür ist ein farbloses Gas, das sich durch Glühen unter Abscheidung von Silicium vollständig zersetzt. Wird das über Quecksilber in einer Glasröhre aufgefangene Gemenge von Hydrium und Hydriumsilicür dadurch, dass die Glasröhre an einer Stelle lange Zeit bis zum Glühen erhitzt wird, vollständig zersetzt, so zeigt sich, dass sich dadurch das Volum vergrössert, woraus hervorgeht, dass in dem Hydriumsilicür das Siliciumgas und das Hydriumgas unter Condensation vereinigt sind, wie diess bei den Hydrocarbüren, dem Hydriumsulfür etc. der Fall ist, und es ist daher höchst wahrscheinlich, dass mit 1 Vol. Siliciumgas mehr als 1 Vol. Hydriumgas vereinigt ist. Nach der diodigen Natur des Siliciums ist zu vermuthen, dass die Formel des Hydriumsilicürs H_2Si oder H_4Si ist. — Leitet man das Hydriumsilicür durch eine an einer Stelle glühende Glasröhre, so setzt sich ein metallisch glänzender Spiegel von Silicium ab, ebenso entsteht auf dieselbe Weise und aus denselben Gründen, die bei dem Hydriumarsenür und Hydriumantimonür ausführlich erörtert worden sind, ein Siliciumspiegel, wenn man in die Flamme von verbrennendem Hydriumsilicür eine kalte Porzellanfläche bringt. — Lässt man das sich entwickelnde Hydriumsilicür durch eine Röhre in die Luft ausströmen, so entzündet es sich von selbst und verbrennt mit stark leuchtender Flamme und weissem Rauche von Siliciumdioxyd. — Oeffnet man einen mit Hydriumsilicürgas gefüllten Cylinder, so verbrennt das Gas mit grosser hellleuchtender Flamme und die Wände des Cylinders überziehen sich zugleich mit einem Anflug von braunem amorphen Silicium, da in das Innere des Cylinders zur vollständigen Oxydation nicht hinreichend Oxygen gelangen kann. Lässt man zu dem über Wasser aufgefangenen Gase Oxygengas oder Chlorgas treten, so bewirkt jede einzelne Blase eine lebhafte explosionsartige Verbrennung.

Eigenschaften.

Leitet man das Gas in wässrige Salzlösungen der elektronegativen Metalle, so bilden sich die entsprechenden Silicüre als braunschwarze Niederschläge. An der Luft oxydiren sich dieselben sehr schnell zu Silicaten.

Lässt man das Hydriumsilicür statt in gewöhnliche Luft in solche eintreten, die mit viel Carbondioxyd oder Hydriumgas vermengt ist, so findet zwar ebenfalls Oxydation statt, aber ohne Feuererscheinung. Das Oxydationsproduct ist eine weisse amorphe sehr voluminöse Masse, welche beim Erhitzen an der Luft zu Siliciumdioxyd verbrennt. Mit Natriumhydratlösung giebt das Oxyd unter lebhafter Hydriumgasentwicklung Natriumsilicat. Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass der weisse Körper mit dem oben beschriebenen Siliciumoxyd identisch ist.

Boron.

Mgt: 11 = B; Algt: 11 = [*B*].

Theoretische Gasdichte in den Verbindungen: 11.

Syn. **Borum, Boratium, Bor.**

Vorkommen. Dieses Element kommt nicht im isolirten Zustand und überhaupt nur sehr spärlich in der Natur vor. Das wichtigste Vorkommen ist als Hydriumborat (Borsäure) und Natriumborat; ausserdem bildet es noch einen wesentlichen oder unwesentlichen Bestandtheil vieler Mineralien und ist auf diese Weise ziemlich verbreitet, wenn auch immer nur in geringer Menge.

In isolirtem Zustand und theilweise auch in seinem chemischen Verhalten zeigt das Boron manche Analogie mit dem Carbon und Silicium; aber durch die Volumenverhältnisse seiner gasförmigen Verbindungen schliesst es sich entschieden an die Triode an.

Geschichte. Obgleich die Borsäure schon seit 1762 als ein eigenthümlicher Körper bekannt war, so gelang es doch erst 1807, das Bor daraus abzuscheiden. Es geschah diess gleichzeitig durch *Davy* in England und *Gay-Lussac* und *Thénard* in Frankreich. Diese Chemiker schieden es aus dem Bortrioxyd durch Kalium ab und erhielten es so als braunes amorphes Pulver. Erst in der neuesten Zeit lehrten *Wöhler* und *Sainte-Claire Deville* das Bor in graphitähnlichem und krystallinischem Zustande darstellen.

Darstellung 1) des amorphen Bors. Man mengt Bortrioxyd, Natrium und Natriumchlorür in einem Tiegel und erhitzt bis zum Glühen — 2) des krystallinischen: Man setzt Bortrioxyd und Aluminium in einem Kohlentiegel sehr hoher Temperatur aus. Das Aluminium reducirt einen Theil des Bortrioxyds, indem sich ein Aluminiumborat und Bor bildet. Das Bor wird von einem andern Theil des geschmolzenen Aluminiums aufgenommen und scheidet sich aus diesem beim Erkalten theils in Krystallen, theils in graphitähnlichen Blättchen aus.

Man kann auch das amorphe Bor, indem man es mit Aluminium zusammen schmilzt, welches es aufnimmt und beim Erkalten wieder abgiebt, in die krystallinische und graphitähnliche Modification überführen. — Die geschmolzene Masse wird nach einander mit Natronlauge, Salzsäure, einem Gemenge von Salpetersäure und Flusssäure behandelt, welche das Aluminium und das vom Tiegel herrührende Eisen und Silicium auflösen, und das Bor unangegriffen zurücklassen.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das braune amorphe Bor lässt sich bei Luftausschluss ohne Veränderung zu erleiden glühen. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit glänzendem Lichte zu Bortrioxyd.

Die Form des krystallisirten Bors ist das quadratische Prisma. Die Härte der Krystalle kommt der des Diamants gleich. Die Krystalle sind durchsichtig und haben ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen. Gewöhnlich

sind sie mehr oder weniger braun gefärbt, was aber nur von unwesentlichen Beimengungen herrührt.

Das krystallisirte Bor oxydirt sich erst in sehr hoher Temperatur und nur oberflächlich, weil es sich sogleich mit einer schützenden Decke von Bortrioxyd umgiebt; dagegen verbrennt es in Chlorgas vollständig zu Bortrichlorid.

Das Bor wird von Hydriumsalzen, auch von Hydriumfluorür nicht angegriffen; ebenso nicht von kochender Natriumhydratlösung; und unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Silicum. Beim Schmelzen mit Natriumhydrat und Carbonat entsteht jedoch Natriumborat.

Das graphitähnliche Bor bildet 6seitige Blättchen und ist vollkommen undurchsichtig. Es kann direct durch Schmelzen von Aluminium in Kaliumborofluorid erhalten werden, wo es dann nach der Entfernung der Nebenproducte durch Säuern zurückbleibt.

Aus denselben Gründen wie beim Silicium beginnen wir auch hier mit dem

Verhalten des Bors zu den elektronegativen Elementen.

a. Bor und die Monode.

α. Fluor und Bor.

Bortrifluorid: $B F_3$; Fluorbor: $[B F_3]$. Das Bortrifluorid wird ganz ähnlich wie das Siliciumfluorid erhalten, indem ein Gemenge von feingepulvertem Bortrioxyd und fein gepulvertem Flussspath (Calciumfluorür) in einem Kolben mit Schwefelsäure behandelt wird; oder auch dadurch, dass man in einem Flintenlauf ein Gemenge von Bortrioxyd und Flussspath bis zum Weissglühen erhitzt.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das Borfluorid ist ein farbloses Gas, von der Dichte 34. Durch den Versuch wurde dieselbe als 33,46 (auf Luft = 1 bezogen als 2,314) gefunden. Durch die Analyse des Fluorids wurde ermittelt, dass darin auf 19 Gwthe. Fluor = 1 Volum 3,33 Gwthe. Bor enthalten sind. Es ist auch hier anzunehmen, dass das Fluorgas und das Borgas in dem Fluorid auf 2 Volume condensirt sind. Da nun in 22,333 Gwthn. des Fluorids 19 Gwthe. Fluor enthalten sind, so sind in 2 Volumen = 66,92 Gwthe. des Fluorids $\frac{19}{22,333} \cdot 66,92 = 57 = 3$ Mgte. Fluor enthalten. Zieht man diese von dem Gewichte der 2 Volume des Fluorids ab, so ergiebt sich das Gewicht des darin enthaltenen Borgases als 9,92, für welche Zahl aber, wie wir bei der Bestimmung des Mischungsgewichtes des Bors durch die Analyse des Natriumborats zeigen werden, 11 zu setzen ist. Eigenschaften.

Die Formel des Borfluorids: $B F_3$ wird dadurch mit der des Phosphortrichlorids: $P Cl_3$, Arsenchlorids: $As Cl_3$ etc. übereinstimmend und entspricht, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases; denn $\frac{11 + 3 \cdot 19}{2} = 34$.

Das Borfluorid wird von Kalium unter Abscheidung von Fluor zersetzt. —

An der Luft giebt es weisse Nebel, indem es sich mit der Feuchtigkeit derselben zu weniger flüchtigen Verbindungen umsetzt.

Ueber das Verhalten des Borfluorids zu den Fluorüren ist nichts bekannt.

Verhalten des Borfluorids zu den Oxüren.

Wasser nimmt (unter chemischer Reaction) das 700fache seines Volums Borfluoridgas auf. Beim Erhitzen entlässt die Lösung einen Theil des Gases, dann aber kann sie unverändert destillirt werden. In dem Destillat sind auf 1 Mgt. Borfluorid nahezu 2 Mgte. Wasser enthalten, weshalb sich die Zusammensetzung der Verbindung durch: $B\,F_3 + 2\,H_2O$ (?) geben lässt. Da die Gasdichte der Verbindung nicht bekannt ist und auch anderweitige Analogien nicht vorhanden sind, so lässt sich die Polarformel derselben nicht mit Sicherheit feststellen. Möglich, dass die Verbindung als Analogon des weiter unten zu beschreibenden Hydriumborats: $H\,B\,O_2 + H_2O$ zu betrachten ist, in welchem $\frac{3}{2}$ Mgte. des diodigen Oxygens durch 3 Mgte. des monodigen Fluors vertreten sind. Obige Formel würde dann in $H\,B,\,F_3O_{1/2} + H_2O$ (?) übergehen. Nach dieser Formel könnte die Verbindung Hydriumfluorborat genannt werden. (Wahrscheinlich würde durch Einwirkung von Borfluorid auf Hydriumfluorür die Verbindung $H\,B\,F_4$ entstehen).

Das Hydriumfluorborat entsteht auch durch Behandlung von Bortrioxyd: B_2O_3 mit wässrigem Hydriumfluorür: B_2O_3 u. $6\,H\,F$ geben $2\,H\,B\,F_3O_{1/2} + 1\,H_2O$.

Wird das Hydriumfluoroborat mit mehr Wasser versetzt, so scheidet sich Hydriumborat ab und in Lösung befindet sich das dem Hydriumsilicofluorid analoge

Hydriumborofluorid: $H\,B\,F_4$; Fluorborwasserstoff: $[HF, BF_3]$. Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Hydriumfluorborat durch Zufügen von Wasser erklärt sich aus folgenden Schematen: $3\,H_2O$ u. $2\,H\,B\,F_3O_{1/2}$ geben $3\,H\,F$ u. $H\,B\,O_2 + H_2O$. Das Hydriumborat krystallisirt aus, während die 3 Mgte. Hydriumfluorür mit 3 Mgtn. Hydriumfluoroborat sich in Hydriumoxür und Hydriumborofluorid umsetzen: $3\,H\,F$ u. $3\,H\,B\,F_3O_{1/2}$ geben $1\frac{1}{2}\,H_2O$ u. $3\,H\,B\,F_4$.

Wird das Hydriumborofluorid erhitzt, so findet unter Entweichen von Hydriumfluorür und Aufnahme von Hydriumoxür wieder Rückbildung von Hydriumfluoroborat statt, welches dann unverändert verdampft.

Das Verhalten zu den übrigen Oxüren ist dem gegen Wasser ganz ähnlich.

β. Chlor und Bor.

Bortrichlorid: $B\,Cl_3$; Borchlorid, Dreifach-Chlorbor: $[BCl_3]$. Wird Bor in einem Strome von Chlorgas erhitzt, so verbrennt es zu gasförmigem Borchlorid. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn nach der Methode, welche beim Siliciumchlorid ausführlich besprochen wurde, ein inniges Gemenge von Bortrioxyd und Kohle in einem Strome von Chlorgas erhitzt wird. — Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen. Wegen seines

hohen specifischen Gewichts können auch Gefässe direct damit angefüllt werden.

Eigenschaften. **Eigenschaften.** Das Borchlorid ist ein farbloses Gas, von der Dichte 58,7. Durch den Versuch wurde die Dichte als 59,01 (auf Luft = 1 bezogen als 4,079) gefunden. Es sind daher in dem Chlorid die 3 Vol. Chlorgas mit dem 1 Vol. Borgas auf 2 Volume condensirt und das Mischungsgewicht: $B\,Cl_3 = 117{,}5$ entspricht daher, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases; denn: $\frac{117{,}5}{2} = 58{,}7$.

Das Gas raucht an der Luft, indem es sich mit der Flüssigkeit desselben in Hydriumborat und Hydriumchlorür umsetzt. — Von Wasser wird das Gas unter Reaction in grosser Menge aufgenommen. In der Lösung kann das dem Hydriumfluoroborat analoge Hydriumchloroborat: $H\,B\,Cl_3\,O_{1/2}$ angenommen werden.

Das Borbromid ist dem Chlorid ganz ähnlich. Das entsprechende Iodid ist noch nicht bekannt.

b. Bor und die elektronegativen Diode.

α. Oxygen und Bor.

Bortrioxyd: B_2O_3; Borsäureanhydrid: $[B\,O_3]$. Wie oben schon angeführt, verbrennt das amorphe Bor beim Erhitzen in Oxygen oder an der Luft mit intensiver Lichtentwicklung. Das dadurch entstandene Oxyd enthält nach dem directen Versuch 68 Proc. Oxygen und daraus berechnet sich, dass 1 Mgt. Bor nahezu $1\frac{1}{2}$ Mgt. Oxygen aufnimmt; denn $\frac{68}{100-68} \cdot 11 = 23{,}4$. — Lässt man in der Hitze Bortrichlorid und Wasser auf einander einwirken, so setzen sich beide Verbindungen geradeauf in Hydriumchlorür und Bortrioxyd um: $2\,B\,Cl_3$ u. $3\,H_2O$ geben $6\,H\,Cl$ u. B_2O_3. — Wir betrachten daher dieses Oxyd als das Analogon des Bortrichlorids und geben ihm die Formel: B_2O_3.

Darstellung. Man erhält das Bortrioxyd stets durch Zersetzung des Hydriumborats in der Glühhitze, wobei Wasser entweicht und das Oxyd zurückbleibt. Man nimmt die Zersetzung in einem hessischen, oder besser in einem Platintiegel vor, erhitzt bis zum Schmelzen des Oxyds und giesst dasselbe dann auf ein blankes Blech aus; worauf es zu einer glasartigen Masse erstarrt.

Eigenschaften. **Eigenschaften.** Das Bortrioxyd ist eine farblose, glasartige Masse, von 1,83 specifischem Gewicht. Wird das Oxyd bei Gegenwart von Wasserdämpfen erhitzt, so verflüchtigen sich nicht unbedeutende Mengen desselben.

Verhalten des Bortrioxyds zu Oxüren.

Mit Oxüren lässt sich das Bortrioxyd fast in allen Verhältnissen zu glasartigen Massen zusammenschmelzen.

Hydriumborat: $H\,B\,O_2 + H_2O$; wasserhaltige Borsäure: $[B\,O_3 + 3\,HO]$. Das Bortrioxyd zieht nach und nach aus der Luft Wasser an, indem es sich damit vereinigt. — Wird das Oxyd mit heissem Wasser be-

handelt, so entsteht eine in Wasser lösliche Verbindung, aus welcher sich beim Erkalten Krystalle absetzen, deren Zusammensetzung am einfachsten durch die Formel: $H_3 B O_3$ gegeben ist. Aus weiter unten zu besprechenden Gründen geben wir den Krystallen die Formel: $H B O_2 + H_2 O$, nehmen also in ihnen 1 Mgt. Krystallwasser an. Die atomistische Formel der Verbindung ist: $[B O_3 + 3 H O]$.

Vorkommen. Das Hydriumborat findet sich gemengt mit andern Gasen in den Exhalationen einiger Vulcane; ausserdem in mehreren heissen Quellen, besonders im Toscanischen. Aus diesen wird das meiste Hydriumborat gewonnen.

Darstellung. Man erhält das reine Hydriumborat entweder durch Umkrystallisiren der rohen im Handel vorkommenden Borsäure, oder dadurch, dass man eine concentrirte Lösung eines Borats, z. B. des Natriumborats, durch ein Hydriumsalz zersetzt; wobei sich dann das Hydriumborat in krystallinischen Blättchen ausscheidet.

Eigenschaften. **Eigenschaften.** Das aus Wasser krystallisirte Hydriumborat bildet farblose perlmutterglänzende fettig anzufühlende schuppige Krystalle. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. 1 Gewichtstheil löst sich bei 100° in 3 Theilen, bei 15° in 26 Theilen Wasser. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser und giebt unter starkem Aufblähen bei ungefähr 80° nahezu 1 Mgt. Wasser ab. Nach der Analyse ist die Zusammensetzung der rückständigen Masse durch die Formel: $H B O_2 + \frac{1}{4} H_2 O$ gegeben, aber wahrscheinlich ist der Rückstand als Hydriumborat: $H B O_2$ zu betrachten; und eben hierin liegt der Grund, weshalb wir in der Formel des krystallisirten Borats 1 Mgt. Wasser als sogenanntes Krystallwasser bezeichnen. — Wird die Erhitzung bis auf 160° gesteigert, so entspricht dem Rückstande die Formel: $H_2 B_4 O_7$. Es kann dieser Rückstand einigermaassen als Analogon des Tetra-Hydriumphosphats (der sogenannten Pyrophosphorsäure): $H_4 P_2 O_7$ betrachtet werden. Er enthält auf 1 Mgt. Hydriumoxür 2 Mgte. Bortrioxyd, und es wird sich herausstellen, dass einige der wichtigsten Borate nothwendig durch eine analoge Formel ausgedrückt werden müssen. — Wird das Dihydriumborat, also der bei 160° erhaltene Rückstand: $H_2 B_4 O_7$, noch weiter erhitzt, so hinterbleibt zuletzt reines Bortrioxyd; aber erst bei anfangender Glühhitze, wobei das Dioxyd schmilzt, ist die Zersetzung vollständig.

Beim Kochen der wässrigen Lösung des Hydriumborats verflüchtigt sich ein grosser Theil desselben mit den Wasserdämpfen. Uebergiesst man das Hydriumborat mit wässrigem Weingeist, so verbrennt derselbe nach dem Anzünden mit einer sehr charakteristischen grünen Flamme. Wahrscheinlich wird durch die Weingeistgase ein Theil des Borats zu Bor reducirt, welches, indem es wieder verbrennt, die grüne Färbung bedingt. Diese Reaction ist in der Analyse von grosser Wichtigkeit, indem dadurch in den meisten Fällen die Gegenwart des Bors erkannt wird.

Mit Oxüren in Wechselwirkung bildet das Hydriumborat Hydriumoxür
Borate. und die entsprechenden Borate. — Die Borate zeigen manche Eigenthümlichkeiten und sind durchaus noch nicht hinreichend erforscht. Aus diesem Grunde lässt sich auch kaum etwas Allgemeines über ihre Zusammensetzung

mit Sicherheit angeben. — Höchst wahrscheinlich existiren zwei Klassen von Boraten, deren Charakter durch die generellen Formeln: $Me B O_2$ und $Me_2 B_4 O_7$ gegeben sein möchte. Wollte man sie als aus Oxüren und Oxyden entstanden auffassen, so wäre ihre Entsehung durch folgende Schemata gegeben:

$Me_2 O$ u. $B_2 O_3$ geben $2\ Me\ B\ O_2$

$Me_2 O$ u. $2\ B_2 O_3$ geben $Me_2 B_4 O_7$

Zum Unterschiede von einander könnte man die Borate der Formel: $Me B O_2$ Monoborate, und die der Formel: $Me_2 B_4 O_7$ Diborate nennen. — Zu den letztern gehört eines der wichtigsten Borate, das im Handel unter dem Namen Borax vorkommende Natriumborat: $Na_2 B_4 O_7 + 10\ H_2 O$.

Sämmtliche Borate setzen sich mit Hydriumsalzen in die entsprechenden Salze und in Hydriumborat um.

Verhalten des Hydriumborats zu Hydriumsalzen.

Wird Hydriumborat mit wässrigen Hydriumsalzen behandelt, so geht von demselben viel mehr in Lösung, als durch Behandlung mit reinem Wasser. Auch hier kann, wie in allen ähnlichen Fällen, von einer einfachen Lösung wohl nicht die Rede sein, sondern es ist anzunehmen, dass unter Wasserbildung ein Theil des Oxygens des Borats durch die elektronegativen Bestandtheile der betreffenden Hydriumsalze vertreten wird. So möchte z. B. bei der Einwirkung von wässrigem Hydriumchlorür auf das Hydriumborat, ein dem oben erwähnten ähnliches leicht lösliches Hydriumchloroborat entstehen: $2\ H\ Cl$ u. $H\ B\ O_2$ geben $H_2 O$ u. $H\ B\ (O\,(Cl_2))$; und ähnlich möchte das Verhalten zum Hydriumsulfat durch folgendes Schema ausgedrückt sein: $H_2 S\ O_4$ u. $H\ B\ O_2$ geben $H_2 O$ u. $H\ B\ (O\,(S\,O_4))$; d. h. es wird in diesem Hydriumborat ein Theil des Oxygens durch das hypothetische Schwefeltetroxyd: $(S\ O_4)$ vertreten. Diese Verbindungen haben natürlich nur so lange Sinn, als man es mit einer wässrigen Lösung zu thun hat; denn es ist zu beachten, dass zugleich das überschüssige geschmolzene Hydriumoxür seinen Chemismus geltend macht. Wird die Flüssigkeit erhitzt, so bildet sich Bortrioxyd und Hydriumsulfat, welches sammt dem Wasser entweicht.

β. Bor und Schwefel.

Bortrisulfid: $B_2 S_3$ Bor verbrennt im Schwefelgas zu Bortrisulfid, welches als Analogon des Bortrioxyds die Formel: $B_2 S_3$ erhält. Das Sulfid ist sehr wenig gekannt; es zersetzt sich mit Wasser in Hydriumborat und Hydriumsulfür: $B_2 S_3$ u. $4\ H_2 O$ geben $3\ H_2 S$ u. $2\ H\ B\ O_2$.

c. Bor und die elektronegativen Triode.

Nitrogen und Bor. Das Bor theilt bloss noch mit dem Titan und Silicium die Eigenschaft, sich direct mit Nitrogen zu vereinigen. Leitet man über erhitztes Bor einen Strom Nitrogengas, so vereinigt sich 1 Mischungsdesselben mit 1 Mgt. Bor zu Monobornitrür.

Monobornitrür: $B\ N$; Bornitrür, Borstickstoff: [*B N*]. Diesen höchst interessanten Körper erhält man auch einfach durch Glühen eines Ge-

menges von Natriumborat und Ammoniumchlorür in einem Porzellantiegel. Nach dem Auswaschen der rückständigen Masse bleibt das Bornitrür zurück. Die Entstehung desselben erhellt aus folgendem Schema:

$Na_2B_4O_7$ u. 2 $(H_4N)Cl$ geben 4 H_2O u. 2 $NaCl$ u. B_2O_3 u. 2 BN.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Das Bornitrür ist ein leichtes weisses amorphes Pulver, das beim Glühen mit geblich grünem Lichte phosphorescirt, aber ausserdem keine Veränderung erleidet. Durch Wasser, verdünnte Säuren und Laugen wird es nicht verändert und ist überhaupt durch grosse Indifferenz gegen andere Körper ausgezeichnet. Wird das Bornitrür in Wassergas geglüht, so setzt es sich mit demselben in Bortrioxyd und Hydriumnitrür um: 2 BN u. 3 H_2O geben B_2O_3 u. 2 H_3N. — Ganz ähnlich ist die Reaction beim Schmelzen des Bornitrürs mit Kaliumhydrat, nur dass hierbei neben dem Hydriumnitrür Kaliumborat gebildet wird.

Im höchsten Grade interessant ist aber das Verhalten des Bornitrürs gegen Kalium- oder Natriumcarbonat in der Glühhitze. Man kann sich vorstellen, dass das Bor des Bornitrürs unter Bildung eines Borats zunächst das Carbon deplacirt, welches sich mit dem zugleich frei werdenden Nitrogen zu Carbonnitrür (C N) vereinigt, welches letztere als Radical aufgefasst den Namen Cyan führt. Dieses Cyan tritt aber nicht frei auf, sondern bleibt mit einem Thei des Natriums und Oxygens des Carbonats als Kalium- oder Natriumcyanat vereinigt: BN u. Na_2CO_3 geben $NaBO_2$ u. $Na(CN)O$.

Nähere Angaben über das Verhalten des Bors zu den übrigen Trioden sowie zu den elektropositiven Elementen fehlen.

Zweite Abtheilung.

Die elektropositiven Elemente.

Wenn sich eines der noch übrigen 45 Elemente mit einem der bis jezt betrachteten Elemente vereinigt, so hat in der daraus hervorgehenden Verbindung das erstere stets die elektropositive, das letztere die elektronegative Function, und eben auf diesem Verhalten beruht die Eintheilung derselben in elektronegative und elektropositive Elemente.* Wie wir in der Einleitung Seite 37 hervorgehoben haben, lassen sich die elektropositiven Elemente, ähnlich wie die elektronegativen, nach ihrem Verhalten zu den elektronegativen Monoden in drei Gruppen bringen. Aber aus methodologischen Gründen ist es nicht thunlich, bei der speciellen Betrachtung der elektropositiven Elemente dasselbe Princip der Eintheilung in Gruppen, welches wir bei der Betrachtung der elektronegativen Elemente befolgten, in aller Strenge beizubehalten; wir werden dagegen die einzelnen Gruppen selbst wieder in mehrere Gruppen zerlegen und dieselben so aneinander anreihen, dass daraus für den Anfänger die grösstmögliche Uebersichtlichkeit erwächst. Wir beginnen auch hier mit den monodigen Elementen und zwar mit denjenigen, welche als die elektropositivsten zu betrachten sind.

* Die elektropositiven Elemente werden allgemein »Metalle« genannt und zum Unterschied davon nennt man dann die elektronegativen Elemente »Metalloide«. Beide Namen sind nicht bezeichnend, indem mehrere der elektropositiven Elemente viel weniger Aehnlichkeit mit den eigentlichen Metallen zeigen, wie Antimon und Tellur; und umgekehrt zeigen von den Metalloiden nur Antimon und Tellur in einigen ihrer physikalischen Eigenschaften Aehnlichkeit mit den Metallen, so dass eigentlich nur auf diese der Name Metalloid anwendbar wäre; denn Phosphor, Schwefel, Nitrogen, Oxygen, Iod, Chlor u. s. w. haben nicht das geringste mit den Metallen gemein. — Am besten möchte sich der Name Metalloid für Wolfram, Molybdän, Titan und die ihnen ähnlichen elektropositiven Elemente eignen. — Man hat versucht, allgemeine Unterschiede zwischen den Metallen und Metalloiden aufzustellen; aber keiner der Versuche glückte, weil man dabei immer von Eigenschaften der Elemente ausging, welche durchaus nicht als charakteristisch für dieselben betrachtet werden können. Wir stützen uns daher bei der Eintheilung einzig und allein auf das elektrische Verhalten der Elemente in chemischer Beziehung und fügen dem nur bei, dass die elektronegativen Elemente (mit Ausnahme des Borons) mit dem Hydrium Verbindungen eingehen, während diess die elektropositiven Elemente (mit Ausnahme des Kupfers, mit welchem sich das Hydrium unter gewissen Umständen vereinigen soll) nicht thun.

I. Gruppe.

Natrium, Kalium, Lithium (Ammonium).

Die Oxüre dieser Gruppe führen den gemeinschaftlichen Namen »Alkalien«. Man nennt daher die ihnen zu Grunde liegenden Metalle »die Metalle der Alkalien oder Alkalimetalle«. Wir werden diese Gruppe die Natriumgruppe nennen. — Die Verbindungen des Ammoniums werden wir unmittelbar nach denen des Kaliums behandeln, da sie mit denselben die grösste Aehnlichkeit haben.

Natrium.

Mgt: 23 = Na; Atgl: 23 = [*Na*].

Vorkommen. Das Natrium kommt nicht in isolirtem Zustand in der Natur vor, dagegen findet es sich in Verbindung mit andern Elementen sehr verbreitet und in grosser Menge. Die wichtigste Verbindung desselben ist die mit Chlor, welche als Steinsalz an einigen Orten mächtige Lager bildet und als Seesalz zu ungefähr 3,5 Proc. im Meerwasser enthalten ist. Ausserdem findet es sich noch als Carbonat, Borat und als wesentlicher oder unwesentlicher Bestandtheil einer grossen Anzahl von Silicaten. Auch sind verschiedene Natriumsalze fast nie fehlende Bestandtheile des pflanzlichen und thierischen Organismus.

Geschichte. Das Natrium wurde erst 1807 von *Davy* in isolirtem Zustand erhalten.

Die Darstellung des Natriums werden wir nach der Beschreibung seiner Eigenschaften folgen lassen.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Specifisches Gewicht: 0,972 (also leichter als Wasser). Krystallform: Würfel. Silberweiss und stark glänzend. (An feuchter Luft wird es schnell matt, indem es sich unter Wasserzersetzung oxydirt). Bei — 20° ist das Natrium ziemlich hart, bei 0° sehr dehnbar und zeigt auf den frischen Schnittflächen ausgezeichnet krystallinische Textur. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Wachsconsistenz, lässt sich leicht schneiden, kneten, in Drähte formen. Bei 50° ist es ganz weich und bei 90° vollkommen flüssig. In starker Glühhitze ist es flüchtig und lässt sich in eisernen Gefässen destilliren. Es ist ein vollkommner Leiter für Elektricität und Wärme.

Zur Anfertigung von Natriumdrähten dient die kleine, Figur 143 in ½ natürlicher Grösse im Durchschnitt abgebildete, Vorrichtung. *a b* ist ein messingener Rahmen, in welchem der hohle eiserne Cylinder *c d* eingeschraubt ist. In diesen kommt das in Draht zu formende Natrium, welchem man zuvor unter Steinöl mit trocknen Fingern eine annähernd cylindrische Form gegeben hat. Hierauf wird mittels der Schraube *f* der stählerne Cylinder *d e*, welcher den hohlen Cylinder *c d* genau erfüllt, eingepresst. In dem Maasse, als derselbe weiter eindringt, wird

das Natrium durch die kleine Oeffnung bei *c* gepresst und kommt als silberglänzender Draht zum Vorschein. Damit sich aber der so erhaltene Natriumdraht nicht sofort oxydire, füllt man einen kleinen Glascylinder, über welchen man die ganze Vorrichtung bringt, bis *g* mit reinem Steinöl an, so dass die Oeffnung *c* noch unter das Niveau desselben zu stehen kommt. — Die so erhaltenen Drähte können in mit ganz reinem, d. h. vollkommen entwässertem, Steinöl ganz angefüllten und wohl verschlossenen Gefässen ohne ihren Silberglanz zu verlieren aufbewahrt werden. — An der Luft oxydiren sich diese Drähte wegen ihrer grossen Oberfläche ungemein schnell.

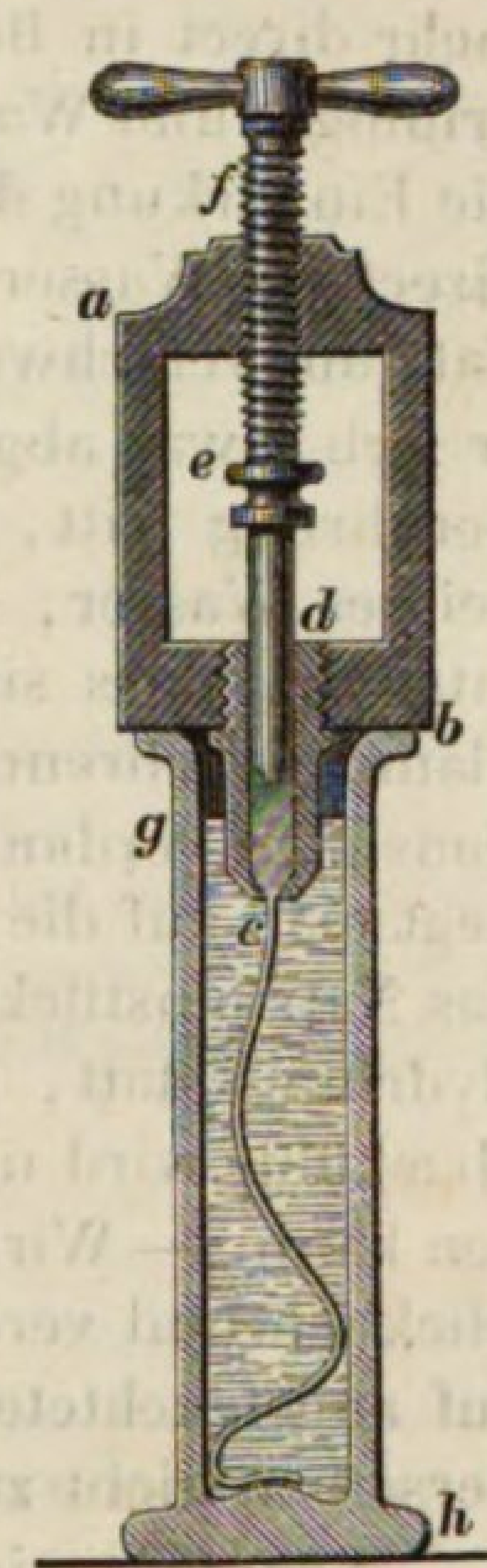


Fig. 143.

Um eine dauernde spiegelnde Natriumfläche zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise. Eine ganz sorgfältig gereinigte getrocknete Glasröhre (gegen 1 C. M. im Caliber) wird an einem Ende zugeschmolzen und gegen 5 C. M. von dem zugeschmolzenen Ende entfernt durch Ausziehen bedeutend verengert. Man bringt nun in das offene Ende einige Natriumstückchen und erhitzt das Ganze über Kohlenfeuer so weit, dass das Natrium in dünnen Fluss kommt. Entfernt man hierauf die Röhre vom Feuer, so tritt das Natrium beim Abkühlen des untern zugeschmolzenen Theils der Röhre in diesen ein, während die schon oxydirten Theile des Natriums in dem obern Theil der Röhre kleben bleiben. Ist diess geschehen, so wird die Röhre bei der Einengerung vollends zugeblasen und abgeschmolzen. — Erhitzt man nun die Röhre mit dem Natrium von Neuem bis zum Schmelzen des letzteren, so kann durch geeignetes Bewegen die ganze Röhre im Innern mit einem Natriumspiegel bedeckt werden.

In Chlorgas verbrennt das Natrium mit rothem Lichte unter Funkensprühen zu Natriumchlorür. Ebenso entsteht unter Feuererscheinung Natriumchlorür, wenn Natrium in Hydriumchlorürgas erhitzt wird, das Hydrium wird dabei abgeschieden. Ganz ähnlich verhält sich das Natrium gegen die übrigen Chlorüre und Chlor- und Fluorverbindungen überhaupt, wie schon aus der oben erwähnten Darstellung des Siliciums und Borons aus ihren Fluorverbindungen mittels Natrium hervorgeht.

In ganz trocknem Oxygen, somit auch in ganz trockner Luft bleibt das Natrium bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Wird es aber erhitzt, so verbrennnt es mit blendendem Lichte und Funkensprühen zu Natriumoxür: Na_2O. — An feuchter Luft läuft es dagegen sehr schnell an, indem es das Wasser derselben unter Bildung von Hydrium und Natriumhydrat: Na H, O zersetzt. Ein auf obige Weise dargestellter Natriumdraht geht, der Luft ausgesetzt, in ganz kurzer Zeit vollständig in Natriumhydrat über. Wegen dieser Eigenschaften muss das Natrium stets unter oxygenfreiem Stein- oder Schieferöl aufbewahrt werden.

Wird ein Stückchen Natrium auf Wasser geworfen, so beginnt sogleich die Bildung von Natriumhydrat, welches sich auflöst, und von Hydrium, welches als Gas entweicht: Na u. H_2O giebt Na H O u. H. Durch die während der Reaction frei werdende Wärme wird das Natrium so heiss, dass es schmilzt

und als geschmolzener Tropfen auf der Oberfläche des Wassers hin und her schwimmt. Der Natriumtropfen scheint gegen Ende mit dem Wasser nicht mehr direct in Berührung zu kommen, sondern von dem entwickelten Hydriumgas und Wassergas getragen zu werden. Deshalb gelangt auch das durch die Einwirkung des Natriums auf das Wassergas gebildete Natriumhydrat nicht direct ins Wasser, sondern zeigt sich noch einige Secunden, nachdem alles Natrium verschwunden ist, als Tropfen auf dem Wasser schwebend, der, wenn er sich etwas abgekühlt hat und mit der Oberfläche des Wassers in directe Berührung tritt, sich unter Geprassel auflöst. Wirft man das Natrium auf heisses Wasser, so ist die Reaction noch energischer und die Hitze wird so intensiv, dass sich das Hydrium entzündet und mit lebhaft gelb gefärbter Flamme verbrennt. Die Färbung der Flamme rührt von dem durch die Reactionshitze verdampfendem Natrium her, welches mit gelbem Lichte verbrennt. Legt man auf die Oberfläche des Wassers ein Blatt Löschpapier und hierauf das Natriumstückchen, so findet ebenfalls nach kurzer Zeit Entflammung des Hydriums statt, indem unter diesen Verhältnissen das Natrium weniger rasch abgekühlt wird und so die Erhitzung bis zur Entzündung des Hydriums steigen kann. — Wirft man einen Natriumdraht auf Wasser, so schmilzt er augenblicklich und vereinigt sich zu Tropfen. Dasselbe ist der Fall, wenn man ihn auf angefeuchtetes Papier legt. Auch hier schmilzt der Tropfen, und jeder derselben giebt zur Entstehung einer Hydriumflamme Veranlassung.

Aehnlich wie gegen Wasser verhält sich das Natrium fast gegen alle oxygenhaltigen Körper. Wir haben oben gesehen, dass sogar aus den am schwierigsten zerlegbaren Oxygenverbindungen wie Carbondioxyd, Siliciumdioxyd, durch Natrium der elektropositive Bestandtheil abgeschieden wird.

Wenn Natrium direct verbrennt, so ist das dadurch entwickelte Licht so intensiv, dass es weiss erscheint. Ist aber das Natriumgas mit viel andern Gasen gemengt, wie z. B. beim Verbrennen des Natriums auf Wasser mit Hydriumgas, so verbrennt es mit gelbem Licht. Daher rührt es auch, dass Flammen, in welchen Natriumverbindungen erhitzt werden, mit intensiv gelbem Lichte leuchten. — Erhitzt man z. B. in einer Weingeistflamme eine Natriumverbindung, so wird ein Theil derselben verflüchtigt. Aus diesem wird in einer bestimmten Stelle der Flamme durch das Carbon und Hydrium derselben das Natrium abgeschieden, und dieses erzeugt dann, wenn es in den lufthaltigen Theil der Flamme gelangt und hier verbrennt die gelbe Färbung. — Auf diesem Verhalten beruht ein Nachweis des Natriums bei analytischen Untersuchungen.

Durch das Verhalten des Natriums zu den Chlor- und Oxygenverbindungen ist dasselbe für die theoretische Chemie einer der unersetzlichsten Körper. In neuester Zeit wird das Natrium zu Fabrikation des Aluminiums in nicht unbedeutenden Mengen fabrikmässig dargestellt.

Darstellung. Das Natrium wurde, wie oben schon bemerkt, 1807 von *Davy* und zwar durch Elektrolyse des Natriumhydrats dargestellt. Bringt man nämlich ein Stückchen feuchtes Natriumhydrat zwischen die Elektroden eines sehr starken Stroms, so bilden sich nach kurzer Zeit an der Kathode kleine silberglänzende Kügelchen, die sich aber wieder oxydiren. Auf diese Weise lässt sich da-

her das Natrium nicht ansammeln. Diess gelingt besser, wenn man in dem feuchten Stück Natriumhydrat eine Höhlung anbringt, in diese etwas Quecksilber giesst und nun in letzterem die Kathode endigen lässt. Das auftretende Natrium vereinigt sich unter diesen Umständen mit dem Quecksilber zu einem beständigen Amalgam. In etwas grösserer Menge und bequemer erhält man letzteres, wenn man den Boden eines Gefässes mit Quecksilber bedeckt und dasselbe mit einer ganz concentrirten wässrigen Natriumhydratlösung übergiesst. Man lässt die Kathode isolirt (in einer Glasröhre) durch die Natriumhydratlösung gehen und in das Quecksilber münden; die Anode (von Platin) bringt man direct in die Natriumhydratlösung. — Durch Erhitzen des auf diese Weise erhaltenen Quecksilbernatriumamalgams kann das Quecksilber entfernt und das Natrium für sich gewonnen werden.

Gegenwärtig stellt man das Natrium nach einem andern Verfahren dar, welches von *Brunner* eingeführt und in der neuesten Zeit von *Sainte-Claire Deville* so vereinfacht wurde, dass jetzt die Darstellung dieses interessanten Metalls zu den leichtesten chemischen Operationen gehört. Im Wesentlichen beruht die Methode auf der Zersetzung des Natriumcarbonats durch Kohle in der Glühhitze: $Na_2 C O_3$ u. 2 C geben 3 C O u. 2 Na.

Man bringt in ein schmiedeeisernes Gefäss (wozu sich sehr gut die Flaschen eignen, in welchen das spanische Quecksilber verschickt wird) ein inniges Gemenge von Natriumcarbonat, Kohle und Kreide, welches zur vollständigen Austrocknung zuvor bis zum Glühen erhitzt wurde,* schraubt ein kurzes Flintenrohr auf und setzt nun die Flasche in einen gut ziehenden Windofen (Figur 144) ein. Nachdem eine halbe Stunde lang möglichst stark gefeuert wurde, untersucht man mittels eines kalten Eisenstabs, den man durch das Rohr in die Flasche einführt, ob die Natriumentwicklung begonnen hat. Ist nämlich das letztere der Fall, so überzieht sich derselbe, dadurch dass sich Natriumgas daran condensirt, mit einer Schichte Natrium, welche beim Herausnehmen des Stabs mit gelber Flamme verbrennt und sich so leicht zu erkennen giebt. — Hat man sich so von dem Auftreten des Natriums überzeugt, so fügt man an die Röhre die Figur 145 etwas grösser gezeichnete



Fig. 145.

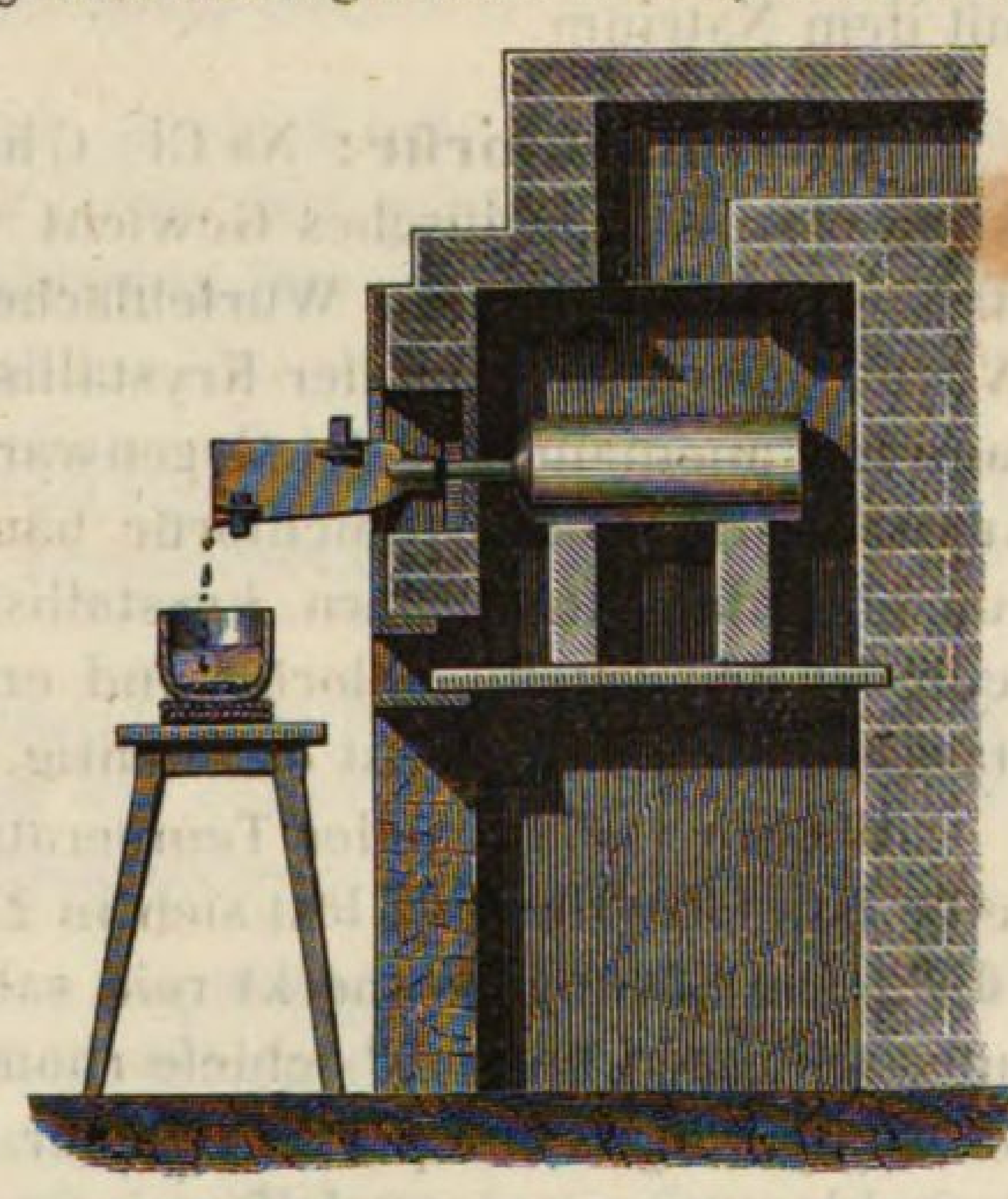


Fig. 144.

Vorlage an. — Diese Vorlage besteht im Wesentlichen aus einem Kasten von Eisenblech oder Gusseisen, dessen abnehmbarer Deckel mit einigen Klemmschrauben fest angepresst wird. Durch die Oeffnung bei *a* entweicht das Carbonmonoxyd. Die Oeffnung *b* dient zum Abfluss des Natriums. Hat einmal die Destillation des Na-

* Die Kreide nimmt an der Reaction selbst keinen directen Antheil, sie wirkt aber deshalb günstig, weil sie das Schmelzen der Masse verhindert, wodurch die Reduction leichter von Statten geht.

triums begonnen, was der Fall ist, wenn sich der Ofen in voller Gluth befindet, so geht die fernere Destillation verhältnissmässig rasch von statten. Das Natrium condensirt sich anfangs in starrem Zustand in der Vorlage. Diese wird aber bald so warm, dass es schmilzt und in einem ununterbrochenen Strahl durch die Oeffnung *b* in ein untergestelltes Gefäss mit oxygenfreiem Schieferöl abläuft. Wenn das aus der Oeffnung *a* entweichende Carbonmonoxyd nicht mehr mit gelber Flamme, welche von nicht vollkommen condensirten Natriumdämpfen herrührt, verbrennt, ist die Operation als beendigt zu betrachten. Der in der Quecksilberflasche bleibende Rückstand besteht bloss aus einem Gemenge Calciumoxür (Kalk) und überschüssig angewandter Kohle.

Die fabrikmässige Darstellung des Natriums ist der soeben beschriebenen sehr ähnlich. Statt der Quecksilberflaschen bedient man sich 14 C. M. im Durchmesser haltender und 120 C. M. langer Cylinder aus starkem Eisenblech, von welchem mehrere zugleich in einem Ofen liegen. Die Cylinder reichen mit dem der Vorlage entgegengesetztem Ende aus dem Ofen heraus und sind hier durch einen Deckel verschlossen, so dass sie, wenn ihr Inhalt erschöpft ist, von Neuem beschickt werden können, und so der Ofen ununterbrochen im Gange bleibt.

Ueber Mischungsgewichtsbestimmung des Natriums siehe das Nähere unter Mischungsgewicht des Kaliums.

a. Verhalten des Natriums gegen die elektronegativen Monode.

Die Monode vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur direct mit dem Natrium.

Natriumchlorür: Na Cl; Chlornatrium, Kochsalz, Steinsalz, Seesalz. — Specifisches Gewicht: 2,5. — Krystallform: Würfel. Die Krystalle zeigen nach den Würfelflächen ganz ausgezeichnete Spaltbarkeit. (Die Würfel lagern sich bei der Krystallisation häufig treppenförmig zu hohlen Pyramiden aneinander. Bei Gegenwart gewisser besonders organischer Körper krystallisirt das Natriumchlorür häufig in Oktaëdern; so besonders, wenn es aus eingedampftem Harn krystallisirt). — Beim Erhitzen bis zum Glühen schmilzt das Natriumchlorür und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.* In starker Rothglühhitze ist es flüchtig.

Wasser löst bei jeder Temperatur 27 Proc. des Salzes auf, oder was dasselbe ist, 1 Gwth. Salz löst sich in 2,7 Gwthn. Wasser gleichgültig von 0° oder 100°. Die Lösung schmeckt rein salzig. Aus einer gesättigten wässrigen Lösung schiessen unter 0° schiefe rhombische Säulen an, welchen die Formel: $Na\,Cl + 2\,H_2\,O$ entspricht. Ueber 0° entweichen die 2 Mgte. Wasser, unter Zurücklassung von würfelförmigem Natriumchlorür. (In absolutem Alkohol ist das Natriumchlorür so gut wie unlöslich; in wässrigem Weingeist löst es sich etwas auf und ertheilt der Flamme desselben eine intensiv gelbe Färbung). Das Natriumchlorür ist für den thierischen Organismus von ganz besonderer Bedeutung.

*) Während des Erwärmens verknistern die Krystalle stark, was von dem von den Krystallen eingeschlossenen Wasser herrührt, welches in Gasform übergeht und so die Krystalle mit Geräusch zersprengt. (Decrepitationswasser).

Mit Hydriumsulfat in Wechselwirkung setzt sich das Natriumchlorür theilweise in Hydriumchlorür und Natriumsulfat um. — Wird die Reaction durch Wärme unterstützt, so ist die Umsetzung vollsändig, nach folgendem Schema: $H_2 S O_4$ u. 2 Na Cl giebt 2 H Cl u. $Na_2 S O_4$.

Ganz ähnlich ist die Reaction zwischen Natriumchlorür und Siliciumdioxyd bei Gegenwart von Wassergas in der Glühhitze; es bildet sich hierbei Natriumsilicat und Hydriumchlorür: Si O_2 u. H_2 O u. 2 Na Cl geben 2 H Cl u. Na_2 Si O_3.

Anwendung. Das Natriumchlorür wird in grossen Mengen theils direct zu den verschiedensten Zwecken, theils zur Fabrikation der künstlichen Soda (Natriumcarbonat) verbraucht.

Sein Vorkommen als Steinsalz und Seesalz wurde schon oben erwähnt. Ausserdem findet es sich noch in allen Quell- und Brunnenwassern, besonders in den sogenannten Salzsoolen. — Als Steinsalz wird es bergmännisch, aus den Soolen durch Eindampfen und aus dem Meerwasser durch Verdunsten desselben durch die Sonnenwärme gewonnen.

Natriumbromür: Na Br; Bromnatrium. — Krystallisirt aus seinen Lösungen bei einer Temperatur über 30° in Würfeln. — Unter 30° krystallisirt es in schiefen rhombischen Säulen, welchen die Formel: $Na Br + 2 H_2 O$ entspricht. — In Wasser und Weingeist leicht löslich. Die Lösung schmeckt alkalisch-salzig. — Chlor macht daraus das Brom frei.

Natriumiodür: Na I; Iodnatrium. Krystallisirt aus seiner Lösung bei einer Temperatur über 40° in Würfeln; aus der wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in schiefen rhombischen Säulen, welchen die Formel: $Na I + 2 H_2 O$ entspricht.

Natriumfluorür: Na F; Fluornatrium. Krystallisirt in Würfeln und Oktaëdern, in 23 Th. Wasser löslich; die Krystallisation erfolgt unter Lichtentwicklung.

Eine Lösung von Natriumfluorür in wässrigem Hydriumfluorür giebt beim freiwilligen Verdunsten Krystalle, welchen die Formel: Na F + H F oder Na H, (F_2) entspricht. Die Krystalle geben beim Erhitzen Hydriumfluorür ab.

Natriumsilicofluorid: $Na_2 Si F_6$ oder $Na_2 Si (F_2)_3$; Fluorsilicium-Fluornatrium: [*Na F, Si F₂*]. Dieses Salz bildet sich durch directe Vereinigung von Natriumfluorür und Siliciumfluorid: 2 Na F u. Si F_4 geben $Na_2 Si F_6$; oder, wenn Hydriumsilicofluorid mit Natriumhydratlösung oder Natriumcarbonat (im letztern Falle unter Entweichen von Carbondioxyd) versetzt wird. (Ein Ueberschuss des letztern ist zu vermeiden): $H_2 Si F_6$ u. $Na_2 C O_3$ giebt $H_2 O$ u. C O_2 u. $Na_2 Si F_6$. — In Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich; krystallisirt beim Verdunsten in kleinen Krystallen oder scheidet sich beim Eindampfen als durchscheinende krystallinische Masse ab. Nach völligem Eintrocknen bildet es ein weisses Pulver. Schmilzt schon unter der Glühhitze, wird aber bei stärkerm Glühen unter Entwicklung von Siliciumfluorid mit Hinterlassung von Natriumfluorür zersetzt.

Beim Erhitzen mit Natrium entsteht Natriumfluorür und Silicium wird frei. Lösungen von Natriumhydrat und Natriumcarbonat scheiden aus der Lösung des Salzes Hydriumsilicat ab.

Hier reihen sich am besten folgende Salze an, in welchen, wie in dem Natriumsilicofluorid immer 2 Mischungsgewichte der elektronegativen Monode als Vertreter von 1 Mgt. Oxygen betrachtet werden können.

Natriumtelluroiodid: $Na_2\,Te\,I_6$. Braune in Wasser leicht lösliche Krystalle; durch Vereinigung von Natriumiodür und Telluriodid erhalten.

Natriumtellurofluorid: $Na_2\,Te\,F_6$, in wenig Wasser ohne Zersetzung löslich; durch mehr Wasser zersetzbar.*

Natriumantimonochlorid: $Na_3\,Sb\,Cl_6$. Durch Vereinigung von Natriumchlorür und Antimontrichlorid erhalten. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Blättern.

Natriumantimonofluorid: $Na_3\,Sb\,F_6$. Aus der wässrigen Lösung schiesst die Verbindung in kleinen glänzenden Krystallen an.

Natriumborofluorid: $Na_2\,B\,F_4$. Wird durch Wechselwirkung von Hydriumborofluorid und Natriumhydrat oder -carbonat erhalten. In hoher Temperatur wird es zersetzt; es entweicht Borfluorid mit Hinterlassung von Natriumfluorid.

b. Verhalten des Natriums gegen die elektronegativen Diode.

Die Diode vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht direct mit dem Natrium; in der Hitze geht aber die Vereinigung unter Licht- und Wärmeentwicklung vor sich.

α. Oxygen und Natrium.

Natriumoxür: Na_2O; Natriumoxyd, Natron**: [*NaO*]. Es entsteht durch directe Vereinigung von Natrium und Oxygen oder durch Einwirkung von Natrium auf Natriumhydrat: $Na\,H\,O$ u. Na giebt $Na_2\,O$ u. H. — Weisse Masse von 2,5 specifischem Gewicht; erst in starker Glühhitze schmelzbar und flüchtig. — Wird an der Luft feucht, indem es sich mit dem Wasser derselben zu Natriumhydrat vereinigt. Aber dieses geht nach und nach unter Absorption von Carbondioxyd und Entweichen von Wasser in weisses pulvriges Natriumcarbonat über.

Das Natriumoxür bildet mit den Oxyden die Oxysalze: $Na_2\,O$ u. $S\,O_3$ giebt $Na_2\,S\,O_4$.

Natrium-Hydriumoxür: $Na\,H,\,O$; Natriumhydrat, nach der Binärtheorie Natriumoxydhydrat, gewöhnlich aber bloss Aetznatron oder Natron genannt.

* Man könnte die drei soeben besprochenen Salze, da sie neben einem elektronegativen Diod elektronegative Monode enthalten, Dimonodsalze, so wie die drei folgenden Salze, welche neben einem elektronegativen Triod elektronegative Monode enthalten, Trimonodsalze nennen.

** Natron wurde dieser Körper genannt, bevor man wusste, dass er ein zusammengesetzter Körper sei.

Natriumoxür und Hydriumoxür vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung zu Natriumhydrat: Na_2 O u. H_2 O geben 2 Na H, O.

Darstellung. Dargestellt wird das Hydrat fast ohne Ausnahme durch Behandlung einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat mit Calciumhydrat (gelöschtem Kalk). Es bildet sich unlösliches Calciumcarbonat und in Wasser leicht lösliches Natriumhydrat: Na_2 C O_3 u. 2 Ca H, O geben Ca_2C O_3 u. 2 Na H, O.*

Chemisch reines Natriumhydrat erhält man einfach durch Behandlung einer Lösung von reinem Natriumsulfat mit Bariumhydrat: Ba H O. Es bildet sich hierbei ein unlösliches Bariumsulfat, von welchem die wässrige Lösung des Natriumhydrats leicht zu trennen ist: Na_2 S O_4 u. Ba H, O geben Ba_2 S O_4 u. 2 Na H O. — Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung von Natriumhydrat wird zuerst in reinen eisernen Kesseln concentrirt und dann in silbernen Schalen durch Eindampfen völlig entwässert. Es hinterbleibt geschmolzenes Natriumhydrat, welches beim Erkalten zur krystallinischen Masse erstarrt. Allenfalls noch beigemengtes Natriumcarbonat scheidet sich als Bodensatz aus.

Eigenschaften. Das Natriumhydrat ist eine weisse undurchsichtige oder durchscheinende spröde Masse von fassrig krystallinischem Gefüge; schmilzt schon unter der Rothgluth und verflüchtigt sich bei etwas stärkerem Erhitzen. Bei starker Kälte kann es aus der wässrigen Lösung in Krystallen erhalten werden, enthält aber unter diesen Umständen wahrscheinlich mehrere Mischungsgewichte Krystallwasser. — In Wasser löst sich das Natriumhydrat unter starker Wärmeentwicklung ungemein leicht (Bindung des Krystallwassers). Die wässrige Lösung führt die Namen: Natronlauge, Seifensiederlauge. Sie ist eine farblose ätzende Flüssigkeit. Eigenschaften.

Die Lösung so wie das starre Natriumhydrat absorbirt begierig Carbondioxyd aus der Luft und geht in Natriumcarbonat über; sie müssen daher unter sorgfältigem Luftabschluss aufbewahrt werden.

Das Natriumhydrat findet sowohl in der Technik (Seifensiederei), sowie in dem Laboratorium ungemein häufige und wichtige Anwendung.

Mit Hydriumsalzen giebt das Natriumhydrat Hydriumoxür und Natriumsalze: Na H, O u. H Cl giebt H_2O u. Na Cl; mit Lösungen der Salze der elektronegativen Metalle unlösliche Hydrate und Natriumsalze: Na H, O u. Cu Cl giebt Cu H, O u. Na Cl.

Natriummonoxyd: Na O (?). Es entsteht beim Glühen des Natriumoxürs oder Hydrats an der Luft oder in Oxygen. Auch durch Zersetzung von Natriumnitrat durch Hitze. Durch Wasser wird es zersetzt. Es bildet sich unter Entwicklung von Oxygen Natriumhydrat.

β. Schwefel und Natrium.

Natrium vereinigt sich mit dem Schwefel unter Feuererscheinung und zwar können sich 2 Mgte. Natrium mit 1 bis 5 Mgtn. Schwefel verbinden.

* Man löst 3 Th. krystallisirtes Natriumcarbonat in wenigstens 15 Th. Wasser und fügt unter immerwährendem Kochen der Lösung nach und nach das durch Löschen von 1 Th. Aetzkalk in 13 Th. Wasser enthaltene Kalkhydrat zu und unterhält das Kochen noch so lange, bis eine Probe der Flüssigkeit bei Zugabe einer Säure kein Carbondioxyd mehr entwickelt.

Natriumsulfür: Na_2 S; [*Na S*]. Es wird als fleischrothe geschmolzene Masse durch Glühen eines Gemenges von Natriumsulfat und Kohle erhalten: Na_2 S O_4 u. 4 C geben 4 C O u. Na_2 S, oder besser durch Glühen von Natriumsulfat in einem Strom von Hydriumgas: Na_2 S O_4 u. 8 H geben 4 H_2 O u. Na_2 S. — Ausserdem entsteht es noch, wenn überschüssiges Natrium auf Hydriumsulfür einwirkt: 2 Na u. H_2 S giebt 2 H u. Na_2 S.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Amorphe Masse, in grosser Hitze flüchtig. An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und geht durch Aufnahme von Oxygen nach und nach in Natriumsulfat über.

Wird das Natriumsulfat mit mehr Kohle als zu seiner Reduction nöthig ist, geglüht, so dass das Natriumsulfür nicht zusammenschmelzen kann, sondern in ganz fein zertheiltem Zustand erhalten wird, so entzündet sich das Gemenge von selbst, wenn es mit der Luft in Berührung kommt, indem das Natriumsulfür mit Feuererscheinung zu Sulfat verbrennt: Na_2 S u. 4 O giebt Na_2 S O_4. — Solche Massen, die sich von selbst an der Luft entzünden, werden im Allgemeinen Pyrophore genannt.

Das Natriumsulfür bildet mit den Sulfiden Sulfosalze.

Natriumoxysulfhydrat: Na H ($S_{1/2}$ $O_{1/2}$). Das Natriumsulfür löst sich, wie das Natriumoxür, unter bedeutender Erhitzung im Wasser. In der Lösung kann neben Natriumsulfhydrat Natriumhydrat nach dem Schema: Na_2 S u. H_2 O giebt Na H, S u. Na H, O, oder einfacher ein Natriumhydrat, in welchem die Hälfte des Oxygens durch Schwefel vertreten ist: Na H, O u. Na H, S giebt 2 Na H ($O_{1/2}$ $S_{1/2}$) angenommen werden. Die wässrige Lösung dieser Verbindung wird einfach dadurch erhalten, dass man Natronlauge so lange mit Hydriumsulfür behandelt, als noch davon aufgenommen wird (wodurch Natriumsulfhydrat entsteht), und zu dieser Lösung nun noch die gleiche Menge Natronlauge fügt: Na H, S u. Na H, O giebt 2 Na H ($O_{1/2}$ $S_{1/2}$).

Die Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle, welchen die Formel: Na H ($S_{1/2}$ $O_{1/2}$) + 4 H_2 O entspricht. Werden diese Krystalle bei Luftabschluss erhitzt, so entweicht Wasser und zurückbleibt Natriumsulfür: 2 (Na H ($S_{1/2}$ $O_{1/2}$) + 4 H_2 O) geben 9 H_2 O u. Na_2 S.

Die wässrige Lösung der Luft ausgesetzt erleidet eine interessante Veränderung, indem sich unter Absorption von Carbondioxyd und Oxygen Natriumcarbonat und ein Natriumsulfat bildet, in welchen 1 Mgt. Oxygen durch 1 Mgt. Schwefel vertreten ist. Näheres hierüber siehe unter den anomalen Sulfaten.

Mit Hydriumsalzen in Wechselwirkung entstehen Natriumsalze, Hydriumoxür und Hydriumsulfür: 2 Na H ($S_{1/2}$ $O_{1/2}$) u. H_2 S O_4 geben Na_2 S O_4 u. H_2 O u. H_2 S.

Natriumsulfhydrat: Na H, S. Wird Natrium in überschüssigem Hydriumsulfürgas erhitzt, so wird, wie bei der Einwirkung des Natriums auf Wasser, 1 Mgt. Hydrium frei und es entsteht Natriumsulfhydrat: Na u. H_2 S giebt Na H, S u. H.

Die Verbindung löst sich in Wasser unter Bindung von Krystallwasser mit starker Wärmeentwicklung. Die wässrige Lösung wird dadurch erhalten,

dass man in Natronlauge so lange Hydriumsulfür leitet, bis nichts mehr davon absorbirt wird: Na H, O u. H_2 S giebt H_2 O u. Na H, S.

Aus der wässrigen Lösung können farblose Krystalle erhalten werden. Beim Kochen der Lösung entweicht Hydriumsulfür mit Hinterlaslassung der vorigen Verbindung: 2 Na H, S u. H_2 O giebt 2 Na H ($S_{1/2}$ $O_{1/2}$) u. H_2 S. Mit Hydriumsalzen giebt das Natriumsulfhydrat Natriumsalze und Hydriumsulfür: Na H, S u. H Cl giebt H_2 S u. Na Cl; mit den Salzen der elektronegativern Metalle giebt es Natriumsalze, Hydriumsulfür und unlösliche Sulfüre: 2 Na H, S u. 2 Cu Cl geben 2 Na Cl u. Cu_2 S u. H_2 S; mit den meisten Sulfiden giebt das Natriumsulfhydrat lösliche Sulfosalze: 2 Na H, S u. C S_2 geben H_2 S u. Na_2 C S_3.

Natriummonosulfid: Na S. (Analogon des Hydriummonoxyds). Die Verbindung entsteht durch Reduction von Natrium-Hydriumsulfat mittels Kohle: 2 Na H, S O_4 u. 7 C geben H_2 O u. 7 C O u. 2 Na S. — Das Sulfid ist in Wasser löslich. Die wässrige Lösung geht durch Aufnahme von Oxygen in ein Salz über, welches wir weiter unten als Natriumsulfosulfat näher kennen lernen werden.

Ausserdem vereinigt sich das Natrium mit dem Schwefel noch in mehreren andern Verhältnissen. Die aus der Vereinigung beider Elemente hervorgehenden Verbindungen sind jedoch nicht näher untersucht. Am genauesten kennt man diejenige, welche auf 2 Mgte. Natrium 5 Mgte. Schwefel enthält. Näheres hierüber siehe unter den anomalen Sulfaten.

γ. Selen und Natrium.

Natriumselenür: Na_2 Se; Selennatrium. — Ueber seine Entstehungsweise gilt das beim Natriumsulfür Gesagte; auch ist es in seinen Eigenschaften ganz mit demselben übereinstimmend. Die wässrige Lösung setzt an der Luft unter Aufnahme von Oxygen und Carbondioxyd alles Selen ab: 2 Na H, Se u. 2 O u. C O_2 geben Na_2 C O_3 u. H_2 O u. 2 Se.

Mit Hydriumsalzen in Berührung bildet sich das entsprechende Natriumsalz und Hydriumselenür entweicht als Gas.

δ. Tellur und Natrium.

Natriumtellurür: Na_2 T. Es ist das Analogon des Natriumsulfürs. Die wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung von in glänzenden Schuppen auftretendem Tellur und giebt mit Hydriumsalzen Hydriumtellurür: H_2 T.

Verbindungen von Natrium mit Carbon oder Silicium sind noch nicht bekannt.

c. Verhalten des Natriums gegen die elektronegativen Triode.

α. Nitrogen und Natrium.

Beide Elemente verbinden sich nicht direct mit einander. Erhitzt man aber Natrium in Hydriumnitrür, so wird 1 Mgt. Hydrium abgeschieden und es hinterbleibt Natriumdihydriumnitrür, welches den Namen Natriumamid führt: H_3 N u. Na geben H u. Na H_2 N.

Wird diess für sich stärker erhitzt, so geht es unter Entwicklung von Hydriumnitrür in Trinatriumnitrür über: 3 Na H_2 N geben 2 H_3 N u. Na_3 N.

Mit Wasser in Berührung zersetzt sich das Natriumnitrür unter heftiger Reaction. Es entsteht Natriumhydrat und Hydriumnitrür. Na_3 N u. 3 H_2 O geben 3 Na H, O u. H_3 N.

β. Phosphor und Natrium

vereinigen sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung. Das gebildete Natriumphosphür verbrennt an der Luft zu Natriumphosphat. Gegen Wasser verhält es sich wie das Natriumnitrür. Es bildet sich Natriumhydrat und Hydriumphosphür.

γ. Arsen und Natrium

vereinigen sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung. Wird Natrium in Hydriumarsenür: H_3 As geglüht, so entsteht unter Abscheidung des Hydriums Natriumarsenür, Na_3 As; mit Wasser in Berührung entwickelt sich Hydriumarsenür.

δ. Antimon und Natrium

vereinigen sich unter Feuerscheinung. Auch werden Verbindungen von Antimon und Natrium durch starkes Glühen eines Gemenges von Antimon, Natriumcarbonat und Kohle erhalten. — Nähere Angaben fehlen.

a. Monodiodsalze.

α. Mit Chlor.

Natriumchlorot oder **Natriumchloroxür:** Na Cl O; unterchlorigsaures Natron: [*Na O, Cl O*]. Das Salz ist nur in wässriger Lösung bekannt. Es bildet sich, wenn Chlor in eine kalte wässrige Lösung von Natriumhydrat oder Carbonat eingeleitet wird: 2 Na H, O u. 2 Cl geben H_2 O u. Na Cl u. Na Cl O. Der innere Hergang bei der Reaction wurde oben unter Chloroxür oder Chlormonoxyd ausführlich besprochen.

Eigenschaften. **Eigenschaften.** Farblose Flüssigkeit, von chlorähnlichem Geruch und grossem Bleichvermögen, daher die Lösung auch den Namen Bleichflüssigkeit führt. Beim Erwärmen zersetzt sie sich in Natriumchlorür und Natriumchlorat: 3 Na Cl O geben 2 Na Cl u. Na Cl O_3. — Mit Hydriumsalzen setzt es sich in die entsprechenden Natriumsalze und in Hydriumchlorot um. Mit Hydriumchlorür giebt es geradeauf Natriumchlorür und Chlor: Na Cl O u. 2 H Cl giebt Na Cl u. H_2 O u. 2 Cl. — Mit Hydriumnitrür liefert es Natriumchlorür, Hydriumoxür und Nitrogen: 3 Na Cl O u. 2 H_3 N geben 3 H_2 O u. 3 Na Cl u. 2 N. — Vermöge dieser Eigenschaften findet das Natriumchlorot in manchen Fällen, besonders in der Analyse, als Oxydationsmittel Anwendung.

Natriumchlorit: Na Cl O_2; chlorigsaures Natron: [*Na O, Cl O_3*]. Das Salz entsteht durch die Einwirkung von Chlortrioxyd auf eine wässrige Lösung von Natriumhydrat: 2 Na H, O u. Cl_2 O_3 geben H_2 O u. 2 Na Cl O_2. — Die Verbindung ist sehr unbeständig, lässt sich aber im Wasserbade zur Trockne

verdampfen. Bei etwas stärkerem Erwärmen wird es in Natriumchlorür und Natriumchlorat übergeführt: 3 Na Cl O_2 geben Na Cl u. 2 Na Cl O_3.

Natriumchlorat: Na Cl O_3; chlorsaures Natron: [*Na O, Cl O_5*]. — Entsteht durch Behandlung von Natriumhydratlösung mit überschüssigem Chlor in der Wärme: 6 Na H, O u. Cl geben 3 H_2 O u. 5 Na Cl u. Na Cl O_3. Das Nähere über diesen Process wurde schon oben Seite 113 angegeben. — Das Salz ist in Wasser leicht löslich, kann daher nicht von den ihm beigemengten Natriumchlorür getrennt werden. Auf Umwegen, z. B. durch Umsetzung von Kaliumchlorat und Natriumtartarat, wobei sich schwerlösliches Kaliumtartarat und leicht lösliches Natriumchlorat oder durch Zersetzung von Ammoniumchlorat durch Natriumhydrat, wobei Ammoniak entweicht, kann es jedoch rein erhalten werden. Es krystallisirt im Würfel mit Tetraëder- oder Dodekaëderflächen; es ist in 3 Th. Wasser löslich.

Natriumchloret: Na ClO_4; überchlorsaures Natron: [*Na O, Cl O_7*]. Wird durch Wechselwirkung von Hydriumchloret und Natriumhydrat erhalten: H Cl O_4 u. Na H, O geben H_2 O u. Na Cl O_4. — Krystallisirbar; an der Luft zerfliesslich.

Mit Berücksichtigung des Natriumchlorürs ergiebt sich folgende Reihe chlorhaltiger Natriumsalze:

Na Cl — Natriumchlorür.
Na Cl O — Natriumchlorot.
Na Cl O_2 — Natriumchlorit.
Na Cl O_3 — Natriumchlorat.
Na Cl O_4 — Natriumchloret.

β. Mit Brom.

Von den hierher gehörigen Verbindungen ist nur das

Natriumbromat: Na Br O_3; bromsaures Natron: [*Na O, Br O_5*] näher bekannt. Es ist das vollkommenste Analogon des Natriumchlorats.

γ. Mit Iod.

Auch hiervon sind nur die dem Chlorat und Chloret entsprechenden Verbindungen näher untersucht.

Natriumiodat: Na I O_3; iodsaures Natron: [*Na O, I O_5*]. — Das Salz kann durch directe Einwirkung von Iod auf Natriumhydrat erhalten werden. — Es krystallisirt unter verschiedenen Umständen mit verschiedenen Mengen Krystallwasser. Den Krystallen entsprechen die Formeln: Na I O_3; Na I O_3 + H O; Na I O_3 + 3 H_2 O; Na I O_3 + 5 H_2 O; Na I O_3 + 6 H_2 O u. Na I O_3 + 9 H_2 O. Alle Salze, welche mehr als 1 Mgt. Krystallwasser enthalten, verlieren den Ueberschuss, wenn sie über Schwefelsäure getrocknet werden.

Die dem Natriumchloret entsprechende Iodverbindung ist nicht bekannt, aber es existirt eine Verbindung, welche die Bestandtheile von 2 Mgtn. Natriumoxür 1 Mgt. Chlorheptoxyd und 3 Mgte. Wasser enthält: 2 Na_2 O u. I_2 O_7 u. 3 H_2 O. Am besten möchten der Verbindung die Formeln: Na_4 I_2 O_9 +

$3 H_2 O$ oder $Na I O_4 + 2 (Na_{1/4} H_{3/4})_2 O$ genügen. Nach letzterer Formel wäre es ein gewöhnliches Iodet, in welchem ein Theil des Hydriums des Krystallwassers durch Natrium vertreten ist.

δ. Mit Fluor. Die hierher gehörigen Salze sind noch unbekannt.

b. Didiodsalze.

α. Mit Schwefel.

Natriumsulfit: $Na_2 S O_3$; schwefligsaures Natron: [$Na O, S O_2$]. Es entsteht und wird immer erhalten durch die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine Lösung von Natriumhydrat: 2 Na H, O u. $S O_2$ geben $H_2 O$ u. $Na_2 S O_3$. — In Wasser leicht löslich; krystallisirt aus der wässrigen Lösung mit 7 Mgtn. Wasser: $Na_2 S O_3 + 7 H_2 O$. — Bei 115° entweicht der ganze Gehalt an Wasser; in höherer Temperatur tritt, indem sich Sulfat und Sulfür bildet, Zersetzung ein: 4 $Na_2 S O_3$ geben $Na_2 S$ u. 3 $Na_2 S O_4$.

Der Luft ausgesetzt absorbirt die wässrige Lösung Oxygen und das Sulfit geht in Sulfat über: $Na_2 S O_3 + O$ giebt $Na_2 S O_4$.

Natrium-Hydriumsulfit: Na H, $S O_3$; saures schwefligsaures Natron: [$Na O, 2 S O_2 + H O$]. Das in Wasser gelöste Natriumsulfit absorbirt unter gleichzeitiger Bindung von Wasser begierig Schwefeldioxyd und geht dadurch in Natrium-Hydriumsulfit über: $Na_2 S O_3$ u. $S O_2$ u. $H_2 O$ geben 2 Na H, $S O_3$. Das Salz wird dadurch erhalten, dass man in eine Lösung von Natriumhydrat oder -carbonat so lange Schwefeldioxyd leitet, als davon noch aufgenommen wird: Na H, O u. $S O_2$ giebt Na H, $S O_3$ oder $Na_2 C O_3$ u. $H_2 O$ u. 2 $S O_2$ geben 2 Na H, $S O_3$ u. $C O_2$. (Das Carbondioxyd entweicht erst gegen Ende, da sich anfangs Natrium-Hydriumcarbonat bildet). Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheidet sich das Salz in Prismen aus. Unter gewissen Umständen krystallisirt es mit 4 Mgtn. Wasser: Na H, $S O_3 + 4 H_2 O$. — An der Luft verwittert das Salz. Es entweicht Wasser und Schwefeldioxyd und das zurückbleibende Natriumsulfit geht zugleich unter Aufnahme von Oxygen in Natriumsulfat über. Auch vielen oxygenhaltigen Körpern entzieht die Lösung des Salzes Oxygen, indem es in Sulfat übergeht. Wegen dieser reducirenden Eigenschaft findet die Lösung des Salzes sehr häufig im Laboratorium Anwendung.

Natriumsulfat: $Na_2 S O_4$; neutrales schwefelsaures Natron: [$Na O, S O_3$]. Das Salz findet sich in der Natur als Thenardit. — Künstlich kann es erhalten werden durch Vereinigung von Natriumoxür mit Schwefeltrioxyd: $Na_2 O$ u. $S O_3$ giebt $Na_2 S O_4$; durch Vereinigung von Natriummonoxyd mit Schwefeldioxyd: 2 Na O u. $S O_2$ giebt $Na_2 S O_4$; durch Vereinigung von Natriumsulfür mit Oxygen: $Na_2 S$ u. 4 O giebt $Na_2 S O_4$ und endlich durch Vereinigung von Natriumsulfit mit Oxygen: $Na_2 S O_3$ u. O giebt $Na_2 S O_4$. Dargestellt wird es fast ohne Ausnahme durch Behandlung von Natriumchlorür mit Hydriumsulfat in der Hitze, wobei das Hydriumchlorür als Gas entweicht: 2 Na Cl u. $H_2 S O_4$ giebt 2 H Cl u. $Na_2 S O_4$.

Eigenschaften. **Eigenschaften.** Rhombische Oktaëder, in der Hitze schmelzbar. Das geschmolzene Salz erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden blättrig

krystallinische Masse, von 2,6 specifischem Gewicht. Schmeckt bitterlich salzig, kühlend. Mit Kohle gemengt wird es in der Glühhitze zu Natriumsulfür reducirt.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichen Umständen mit 10 Mgtn. Krystallwasser: $Na_2SO_4 + 10H_2O$. Diese Krystalle führen gewöhnlich den Namen Glaubersalz, *Sal mirabile Glauberi*. Sie sind grosse lange gestreifte Säulen, welche kühlend bitter schmecken und bei 33° in ihrem Krystallwasser schmelzen. (100 Theile Wasser lösen bei 0° 12 Theile, bei 18° 48 Theile und bei 33° 322 Theile). An trockner Luft verwittern die Krystalle und verlieren sämmtliches Wasser; an feuchter Luft aber nimmt das wasserfreie Salz wieder Wasser auf.

Wird die gesättigte Lösung von Glaubersalz über 40° erhitzt, so scheidet sich aus derselben pulverförmiges wasserfreies Natriumsulfat: Na_2SO_4 aus. Lässt man aber die gesättigte Lösung bei 30° bis 40° verdunsten, so schiesst in derselben das Natriumsulfat in rhombischen Oktaëdern an.

Lässt man eine warme gesättigte Lösung von Glaubersalz in vollkommener Ruhe besonders bei Luftabschluss erkalten, so findet keine Krystallbildung statt: die Lösung bleibt für diese Temperatur übersättigt. Wird die so gesättigte Lösung bewegt oder mit einem spitzen Körper berührt oder das Gefäss geöffnet, wenn man unter Luftabschluss erkalten liess, so beginnt die Krystallisation augenblicklich, indem das Salz mit 10 Mgtn. Wasser: $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in Krystallbüscheln anschiesst. — Zuweilen jedoch bilden sich in der übersättigten Lösung auch bei vollkommener Ruhe unter 12° Krystalle, welche 7 Mgte. Wasser enthalten: $Na_2SO_4 + 7H_2O$. — Wird die Flüssigkeit mit diesen Krystallen über 15° erwärmt oder wird sie durch Berührung zur Ausscheidung des noch überschüssig gelösten Glaubersalzes gebracht, so werden jene Krystalle mit 7 Mgtn. Wasser unter beträchtlicher Erwärmung milchweiss, indem sie sich in wasserfreies Salz und das mit 10 Mgtn. Wasser verwandeln.

Wird zu einer übersättigten Lösung, aus welcher sich Krystalle mit 7 Mgtn. Wasser ausgeschieden haben, vorsichtig warmes Wasser gefügt und nun die Flüssigkeit von den Krystallen mit 7 Mgtn. Wasser abgegossen, so gehen dieselben, wenn sie an einem Punkte berührt werden, indem sich die Veränderung von der berührten Stelle aus strahlig unter beträchtlicher Wärmeentwicklung durch die Krystalle fortpflanzt, wobei alle anhängende Feuchtigkeit verschwindet und die Salzmasse ganz trocken wird, in ein Gemenge von Salz mit 10 Mgtn. Wasser und wasserfreiem Salz über.

In Alkohol ist das Natriumsulfat unlöslich.

Das Natriumsulfat ist ein für die Technik in hohem Grade wichtiger Körper und wird in grossen Massen aus Kochsalz und Schwefelsäure fabrikmässig dargestellt.

Ein Gemenge von krystallinischem Glaubersalz und concentrirter Salzsäure findet häufig im Laboratorium als Kältemischung Anwendung. (Durch das Krystallwasser entsteht nämlich eine verdünntere Salzsäure, und indem ersteres in den flüssigen Zustand übergeht, wird durch Bindung von

Wärme die Temperaturerniedrigung hervorgerufen). — Es findet ferner als Arzneimittel Anwendung.

Das Natriumsulfat findet sich in vielen Mineralwässern, in Salzsoolen und in relativ geringer Menge auch im Meerwasser. Neben Steinsalz kommt es oft in grossen Lagern vor. Es ist ein nie fehlender Bestandtheil des thierischen Organismus. Besonders reich daran ist das Blut.

Natrium-Hydriumlsufat: Na H, S O_4; Saures schwefelsaures Natron: [*Na O, 2 S O_3 + H_2O*]. — Wird eine Lösung von 1 Mgt. Natriumsulfat mit 1 Mgt. Hydriumsulfat in der Wärme zur Krystallisation gebracht, so schiessen daraus grosse durchsichtige Krystalle an, welchen die Formel: Na H, S O_4 entspricht. (Wird auch als Nebenproduct bei der Salpetersäurebereitung gewonnen). Die Lösung dieser Krystalle schmeckt stark sauer, weshalb das Salz saures schwefelsaures Natron genannt wird. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle und hinterlassen unter starkem Aufschäumen, indem Wasser entweicht, eine Masse, welcher die Formel: Na_2S O_4 + S O_3 oder $Na_2S_2O_7$ entspricht. In der Rothglühhitze entweicht daraus Schwefeltrioxyd mit Hinterlassung von Natriumsulfat.

Das Natrium-Hydriumsulfat findet in den Laboratorien sehr häufig Anwendung.

Anomale Didiodsalze des Natriums.

Natriumsulfosulfat: Na_2S (O_3 S); unterschwefligsaures Natron, dithionigsaures Natron: [*Na O, S_2 O_2*]. Wir haben oben hervorgehoben, dass das Natriumsulfit durch Einwirkung von Oxygen in Natriumsulfat übergeht. Lässt man auf das Natriumsulfit statt Oxygen Schwefel einwirken, so findet ein ähnlicher Vorgang statt. Es entsteht ein dem Natriumsulfat ganz ähnliches Salz, in welchem 1 Mgt. Schwefel die Function eines der 4 Mgte. Oxygen übernommen hat: Na_2S O_3 u. O giebt Na_2S O_4 — Na_2S O_3 u. S giebt Na_2 S (O_3S).

Das Natriumsulfosulfat zerfällt beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel in Natriumsulfür und Natriumsulfat: 3 Na_2 S (O_3 S) geben 3 S u. Na_2S u. Na_2S O_4. Bei Luftzutritt erhitzt verbrennt der Schwefel zu Schwefeldioxyd und das Natriumsulfür zu Sulfat.

Das Sulfosulfat ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung wird bei Zutritt des Oxygens der Luft nach und nach zersetzt. Es scheidet sich Schwefel ab und in der Lösung befindet sich Natriumsulfat: Na_2 S (O_3 S) u. O giebt S u. Na_2S O_4.

Aus einer heiss gesättigten Lösung scheidet sich das Natriumsulfosulfat, wie das gewöhnliche Sulfat, in wasserfreien Krystallen aus. Lässt man aber das Salz aus einer minder gesättigten Lösung krystallisiren, so schiessen daraus Krystalle (schiefe Säulen) an, die 5 Mgte. Wasser enthalten: Na_2 S (O_3 S) + 5 H_2O.

Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen leicht in ihrem Krystallwasser. Wird diese Flüssigkeit in einem Kölbchen so weit erhitzt, dass sie ins Kochen kommt, das Kölbchen nun schnell verkorkt und möglichst rasch abgekühlt, indem man es z. B. auf eine Metallplatte stellt, so bleibt der Inhalt auch nach

dem Abkühlen flüssig. Wird nun der Kork vorsichtig entfernt und ein Thermometer in die Flüssigkeit eingetaucht, so tritt augenblicklich Krystallisation ein, welche von einer Temperaturerhöhung bis zu 35° begleitet ist. — Das Sulfosulfat zeigt also ein ganz ähnliches Verhalten wie das gewöhnliche Natriumsulfat.

In Alkohol ist das Natriumsulfosulfat unlöslich.

Vermischt man eine Lösung von Natriumsulfosulfat mit einem Hydriumsalz, so bleibt die Lösung nur einige Augenblicke klar und enthält nun neben dem entsprechenden Natriumsalz Hydriumsulfosulfat. Die Flüssigkeit trübt sich bald durch sich ausscheidenden Schwefel und gleichzeitig entweicht Schwefeldioxyd: $Na_2S(O_3S)$ u. 2 H Cl geben 2 Na Cl u. H_2O u. SO_2 u. S.

Nach der Binärtheorie hat man dem Salze die Formel: [$Na\,O, S_2O_2$] gegeben. Man nimmt darnach an, dass 1 Atom desselben aus 1 Atom Natriumoxür und 1 Atom eines hypothetischen Säureanhydrids der Formel: [S_2O_2] bestehe. Um auszudrücken, dass in demselben 2 Atome Schwefel enthalten sind und um dieses Säureanhydrid von einem andern hypothetischen Anhydrid, welches auf 5 Atome Oxygen ebenfalls 2 Atome Schwefel enthält und den Namen Dithionsäure* führt (siehe weiter unten), zu unterscheiden, wurde dasselbe dithionige Säure genannt. Die Dithionsäure führt ausserdem noch die Benennung Unterschwefelsäure und dem entsprechend nennt man die dithionige Säure auch unterschweflige Säure.

Ausser durch Vereinigung von Schwefel und Natriumsulfit entsteht das Natriumsulfosulfat noch auf verschiedene andere Weisen. Wird z. B. in eine kochende Lösung von Natriumhydrat so lange Schwefel eingetragen, als sich derselbe noch löst, so entsteht neben Fünffach-Schwefelnatrium (Natriumtetrasulfosulfat) ebenfalls Natriumsulfosulfat: 6 Na H, O u. 12 S geben 3 H_2O u. 2 Na_2S_5 u. $Na_2S(O_3S)$. Bleibt die so erhaltene Lösung an der Luft stehen, so wird Oxygen aufgenommen und es bildet sich unter Abscheidung von Schwefel von Neuem Natriumsulfosulfat: Na_2S_5 u. 3 O geben $Na_2S(O_3S)$ u. 3 S. — Eine Lösung von Natriummonosulfür: Na S, erhalten durch Behandlung von Natriumsulfür mit Schwefel, geht an der Luft durch Oxygenaufnahme direct in Natriumsulfosulfat über: 2 Na S u. 3 O geben $Na_2S(O_3S)$. — Ferner entsteht das Salz durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine Lösung von Natriumsulfür unter Abscheidung von Schwefel: 2 Na_2S u. 3 SO_2 geben 2 $Na_2S(SO_3)$ u. S.

Das Natriumsulfosulfat findet bei der Papierfabrikation als sogenanntes Antichlor, in der Photographie etc. wichtige Anwendungen und wird deshalb fabrikmässig dargestellt.

Natriumtetrasulfosulfat: $Na_2S\,S_4$; Fünffach-Schwefelnatrium: [$Na\,S_5$]. Wie das Natriumsulfür durch Behandlung mit überschüssigem Oxygen in Natriumsulfat übergeht, so entsteht durch Vereinigung von Schwefel mit Natriumsulfür das Natriumtetrasulfosulfat. — Die atomistische Formel der Verbindung ist: [$Na\,S_5$] und nach dieser führt sie den Namen Fünffach-Schwefelnatrium. Nähere Angaben fehlen.

* Von θεῖον, Schwefel.

Mononatriumsulfosulfat: Na S (O_3S); Tetrathionsaures Natron: [*Na O*, $S_4 O_5$]. Lässt man auf eine Lösung von Natriumsulfosulfat Iod einwirken, so wird demselben die Hälfte des Natriums entzogen, so dass sich in der Lösung neben Natriumiodür eine Verbindung befindet, welcher die Formel: Na S $(O_3 S)$ entspricht, die also 1 Mgt. Natrium weniger enthält, als das Natriumsulfosulfat. Wir nennen die Verbindung daher Mononatriumsulfosulfat: $Na_2 S (O_3 S)$ u. I giebt Na I u. Na S $(O_3 S)$. Nach der Binärtheorie hat man dieser Verbindung die atomistische Formel: [*Na O*, $S_4 O_5$] gegeben. Man nimmt demnach in ihr ein hypothetisches Anhydrid der Formel: [$S_4 O_5$] an und nennt dasselbe nach den in ihm enthaltenen 4 Atomen Schwefel Tetrathionsäure, und demgemäss das Salz tetrathionsaures Natron. Ausserdem führt das Salz wohl auch noch den Namen tiefschwefelsaures Natron.

Das Mononatriumsulfosulfat kann in Krystallen erhalten werden. In höherer Temperatur spaltet es sich in Natriumsulfat, Schwefeldioxyd und Schwefel: 2 Na S $(O_3 S)$ geben $Na_2 S O_4$ u. $S O_2$ u. 2 S.

Mononatriumsulfit: Na $S O_3$; Dithionsaures Natron: [*Na O* $S_2 O_5$]. Wird ein Monoxyd, z. B. Manganmonoxyd: Mn O, mit einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd behandelt, so verschwindet der Geruch des letztern und in der Lösung entsteht ein Mangansalz, welchem die Formel: Mn $S O_3$ entspricht: Mn O u. $S O_2$ giebt Mn $S O_3$. Dieses Salz enthält also 1 Mgt Metall weniger, als die Sulfite im Allgemeinen, und wir nennen sie aus diesem Grunde: Monomangansulfit. Wird die Lösung desselben mit Natriumcarbonat behandelt, so entsteht unlösliches Mangancarbonat und in Lösung befindet sich nun das entsprechende Mononatriumsulfit: 2 Mn $S O_3$ u. $Na_2 C O_3$ geben $Mn_2 C O_3$ u. 2 Na $S O_3$. — Aus der wässrigen Lösung schiesst das Mononatriumsulfit mit 1 Mgt. Wasser in grossen luftbeständigen Krystallen an: Na $S O_3$ + $H_2 O$.*

Nach der Binärtheorie hat das Salz die atomistische Formel: [*Na O*, $S_2 O_5$] erhalten. Es wird demnach in demselben das hypothetische Säureanhydrid: [$S_2 O_5$] angenommen, welches nach den 2 Atomen des in ihm enthaltenen Schwefels den Namen Dithionsäure führt, und das Salz wird demgemäss dithionsaures Natron genannt.

Natriumschwefelleber: Schmilzt man gleiche Theile Natriumcarbonat und Schwefel bei gelinder Glühhitze zusammen, so entsteht unter Entweichen von Carbondioxyd eine braune, spröde Masse, die ehemals sogenannte Schwefelleber. Sie besteht aus einem Gemenge von Natriumsulfat und Natriumtetrasulfosulfat: 4 $Na_2 C O_3$ u. 16 S geben 4 $C O_2$ u. $Na_2 S O_4$ u. 3 $Na_2 S S_4$. ($Na_2 C O_3$ u. 4 S geben $C O_2$ u. $Na_2 S (O S_3)$). — Die Masse zieht an der Luft Feuchtigkeit an, riecht und schmeckt nach Hydriumsulfür und ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. — Hydriumsalze entwickeln daraus Hydriumsulfür unter gleichzeitiger Abscheidung von weissem pulverförmigen Schwefel (Schwefelmilch).

* Dieses Salz verhält sich zu dem Natriumsulfat ganz ähnlich wie das Mononatriumphosphat: Na P O_3 zu dem Trinatriumphosphat: $Na_3 P O_4$.

β. Mit Selen.

Natriumselenit: Na_2SeO_3 und Natrium-Hydriumselenit: NaH,SeO_3. Beide Salze sind den entsprechenden Schwefelverbindungen ganz ähnlich.

Natriumselenat: Na_2SeO_4. Es ist das vollkommenste Analogon des Sulfats und ist diesem auch in seinem Verhalten zu Wasser ganz ähnlich. Ebenso ist das Natrium-Hydriumselenat: NaH, SeO_4 dem Sulfat ganz ähnlich.

γ. Mit Tellur.

Die tellurhaltigen Natriumsalze sind den entsprechenden Kaliumsalzen ganz ähnlich. (Siehe dort).

δ. Mit Carbon.

Natriumcarbonat: Na_2CO_3; Einfach oder neutrales kohlensaures Natron: [*NaO, CO₂*]. Das wasserfreie Salz ist weiss, durchscheinend und schmilzt in mässiger Glühhitze. Specifisches Gewicht: 2,46; reagirt* und schmeckt alkalisch. Giebt mit Kohle in starker Glühhitze Natrium und Carbonmonoxyd. In Wasser leicht löslich, aus der Lösung krystallisirt das Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit 62,8 Proc. oder 10 Mgtn. Wasser: $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$ im monoklinometrischen System. Diese Krystalle sind das gewöhnliche kohlensaure Natron des Handels und führen als solches noch die Namen Sodasalz oder gereinigte krystallisirte Soda. Beim Erwärmen schmelzen die Krystalle in ihrem Krystallwasser. Aus dem geschmolzenen Salz scheidet sich bei fortgesetztem Erwärmen ein krystallinisches wasserärmeres Salz aus und bei vollständigem Eintrocknen hinterbleibt das Carbonat wasserfrei. (Als solches führt es im Handel den Namen calcinirte Soda).

100 Gwthe. Wasser lösen bei	0°:	7,8 Gwthe. wasserfr. u.	21,5 Gwthe. krystallisirte Soda.		
100 ,, ,, ,, ,,	10°:	16,6 ,, ,, ,,	61,9	,,	,,
100 ,, ,, ,, ,,	104°:	48,5 ,, ,, ,,	420,6	,,	,,

Ausser dem 10 Mgte. Wasser enthaltenden Salz sind noch folgende bekannt: $Na_2CO_3 + HO$; $Na_2CO_3 + 5\,H_2O$; $Na_2CO_3 + 8\,H_2O$ und $Na_2CO_3 + 15\,H_2O$.

Vorkommen und Gewinnung. Das Natriumcarbonat findet sich an einigen Orten fertig gebildet vor; so in den Natronseen, deren Wasser beim Verdunsten ein Gemenge von Natriumsulfat, Natriumchlorür und Natriumcarbonat hinterlässt. In manchen Gegenden wittert es aus der Erde aus; auch als Mauerauswitterung wird es zuweilen beobachtet. Ferner ist es ein wichtiger Bestandtheil der Aschen der See- und Strandpflanzen. Die Asche derselben kommt unter dem Namen rohe Soda in den Handel (Barilla- und Varec-Soda, Kelp). Diese Aschen waren früher fast das ausschliessliche Material zur Gewinnung der reinen Soda.

Gegenwärtig wird bei weitem die meiste Soda künstlich gewonnen. Seesalz oder Steinsalz wird durch Schwefelsäure zunächt in Natriumsulfat verwandelt. Dieses Sulfat wird dann in eigens dazu construirten Oefen mit Calciumcarbonat und Kohle zusammengeschmolzen. Durch die Kohle wird das Sulfat reducirt,

* D. h. es bläut geröthetes Lackmus und bräunt Curcuma.

indem unter Entweichen von Carbonmonoxyd Natriumsulfür entsteht. Mit diesem tritt nun das Calciumcarbonat in Wechselwirkung. Es bildet sich ein Gemenge von Natriumcarbonat und in Wasser unlöslichem Calciumsulfoxür. Aus diesem Gemenge wird das Carbonat durch Wasser ausgezogen und die Lösung durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Auf diese Weise werden jährlich Hunderttausende von Centnern fabricirt. Ihr Hauptverbrauch ist in der Glasfabrikation und Seifensiederei. Ausserdem findet die Soda noch die mannigfachste Anwendung sowohl in der Technik als in den Laboratorien und ist überhaupt neben der Schwefelsäure für die chemische Industrie der wichtigste Körper.

Natrium-Hydriumcarbonat: $Na\,H, C\,O_3$; Saures kohlensaures oder zweifach kohlensaures Natron: $[Na\,O,\ 2\,C\,O_2 + H\,O]$. Wenn auf krystallisirtes Natriumcarbonat* Carbondioxyd einwirkt, so wird davon 1 Mischungsgewicht aufgenommen, wodurch ein Salz entsteht, welchem die Formel: $Na\,H, C\,O_3$ entspricht: $Na_2\,C\,O_3$ u. H_2O u. $C\,O_2$ geben $2\,Na\,H, C\,O_3$.

Eigenschaften. **Eigenschaften.** Geschobene 4 seitige Tafeln in 13 Theilen Wasser löslich. — Beim Erwärmen wird das Salz unter Wasserbildung und Entwicklung von Carbondioxyd mit Hinterlassung von Natriumcarbonat zersetzt. Ebenso verhält sich die wässrige Lösung.

Das Natrium-Hydriumcarbonat findet in den Laboratorien und in der Medicin als *Natrium bicarbonicum* häufig Anwendung. (Es ist ein Bestandtheil des Brausepulvers).

Aus den Natronseen Aegyptens und Mexicos setzt sich ein Natriumcarbonat ab, welches unter dem Namen Trona und Urao in den Handel kommt. Es enthält auf 2 Mgte. Natriumoxür 3 Mgte. Carbondioxyd und 4 Mgte. Wasser und kann daher durch die Formel: $(Na_{2/3}H_{1/3})_2\,C\,O_3 + H_2O$ bezeichnet werden, wonach es als ein Natriumcarbonat zu betrachten ist, in welchem $\frac{1}{3}$ Mgt. Natrium durch $\frac{1}{3}$ Mgte. Hydrium vertreten sind. — Man hat dem Salz die atomistische Formel: $[2\,(Na\,O,\ C\,O_2),\ C\,O_2\,H\,O + 3\,H\,O]$ gegeben und nennt es anderthalbkohlensaures Natron.

Natriumsulfocarbonat: $Na_2\,C\,S_3$; Schwefelkohlenstoffschwefelnatrium: $[Na\,S,\ C\,S_2]$. Es wird durch Digeriren einer Lösung von Natriumsulfür mit Carbondisulfit erhalten. Das Salz schiesst aus der wässrigen Lösung in Krystallen an. Durch das Glühen wird es zersetzt.

ε. Mit Silicium.

Natriumsilicat: $Na_2\,Si\,O_3$; kieselsaures Natron: $[Na\,O,\ Si\,O_2]$. Wird künstlich erhaltenes Siliciumdioxyd mit so viel Natriumhydratlösung, dass auf 1 Mgt. Silicium 2 Mgte. Natrium kommen, in der Wärme behandelt, so entsteht eine Lösung von Natriumsilicat, aus welcher sich beim Erkalten schiefe rhomboidische oder gerade rectanguläre Säulen ansetzen, welchen die Formeln: $Na_2\,Si\,O_3 + 6\,H_2O$ und $Na_2\,Si\,O_3 + 9\,H_2O$ entsprechen.

* Am besten auf ein Gemenge von 1 Theil krystallisirtem und 3 Theilen entwässertem Carbonat.

Trägt man in schmelzendes Natriumcarbonat Siliciumdioxyd ein, so entweicht auf 1 Mgt. desselben 1 Mgt. Carbondioxyd, woraus hervorgeht, dass sich auch hier Natriumsilicat: $Na_2 Si O_3$ bildet. Das Natriumsilicat kann mit jeder beliebigen Menge Siliciumdioxyd oder Natriumoxür zusammengeschmolzen werden, wodurch glasartige durchsichtige Massen entstehen, welche im Verhältniss als sie mehr Siliciumdioxyd enthalten, in Wasser schwerer löslich werden.

Schmilzt man ein Gemisch von 8 Gwthn. Natriumcarbonat und 15 Gwthn. feinem Sand zusammen, so erhält man ein Glas, welches in heissem Wasser löslich ist, beim Eindampfen nach und nach syrupartig wird und zuletzt eine glasige Masse hinterlässt; welche in kaltem Wasser unlöslich ist und sich an der Luft nicht verändert. Dieses siliciumdioxydhaltige Silicat kommt unter dem Namen Natronwasserglas im Handel vor und findet vielfache Anwendung. Die verdünnte wässrige Lösung wird durch das Carbondioxyd der Luft zersetzt.

Das gewöhnliche Glas ist ein Gemenge von mehreren Silicaten, worunter das Natriumsilicat eines der wichtigsten ist.

c. Tridiodsalze.

α. Mit Nitrogen.

Natriumnitrit: $Na N O_2$; salpetrigsaures Natron: [NaO, NO_3]. Es wird durch Erhitzen des Natriumnitrats: $Na N O_3$ bis zu einem gewissen Grad erhalten, am besten bei Gegenwart von Blei, welches die Desoxydation begünstigt: $Na N O_3 - O = Na N O_2$. — In Wasser leicht löslich; krystallisirt daraus in luftbeständigen Rhomboëdern. Mit Hydriumsalzen übergossen giebt es rothe Dämpfe von Nitrogendioxyd. Zunächst entsteht neben dem entsprechenden Natriumsalz Hydriumnitrit, welches sich aber sogleich in Hydriumnitrat und Nitrogenmonoxyd spaltet, welches letztere an der Luft in Nitrogendioxyd übergeht. (Siehe oben Hydriumnitrit). — In sehr starker Hitze wird das Natriumnitrit zersetzt. Es entweicht Nitrogen und Oxygen mit Hinterlassung von Natriumoxür, welchem etwas Natriummonoxyd beigemengt ist.

Natriumnitrat: $Na N O_3$; salpetersaures Natron: [NaO, NO_5]. Chilisalpeter, kubischer Salpeter. — Findet sich in der Natur, wird künstlich aus Natriumcarbonat und Hydriumnitrat erhalten: $Na_2 C O_3$ u. $2 H N O_3$ geben $H_2 O$ u. $C O_2$ u. $Na N O_3$. — Krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern, von 2,20 specifischem Gewicht. Schmilzt in der Hitze und erstarrt zu einer krystallinisch strahligen Masse. In höherer Temperatur mit Hinterlassung von Natriumoxür unter Abgabe von Oxygen und Nitrogen zersetzbar. (Vergleiche Natriumnitrit). — Mit Kohle gemengt und erhitzt verpufft das Natriumnitrat unter Bildung von Natriumcarbonat, Nitrogen und Carbondioxyd: $2 Na N O_3$ u. $3 C$ geben $2 N$ u. $2 C O_2$ u. $Na_2 C O_3$.

An feuchter Luft zieht das Natriumnitrat Wasser an, ist hygroskopisch und kann deshalb nicht zur Schiesspulverfabrikation verwendet werden. — Die wässrige Lösung giebt mit Kaliumchlorür oder Kaliumcarbonat versetzt

beim Krystallisiren Kaliumnitrat: $K N O_3$, und die entsprechenden Natriumsalze bleiben in der Mutterlauge. (Hierauf beruht im Grossen die Ueberführung von Natriumnitrat in das viel werthvollere Kaliumnitrat).

In Wasser ist das Natriumnitrat leicht löslich. Bei 18° löst sich 1 Gwth. des Salzes in 1,1 Gwthn. bei 110° in 0,5 Gwthn. Wasser.

Das Natriumnitrat kommt an einigen Orten, besonders in Chili, in ungewöhnlich grossen Lagern vor. Von dort kommt es in grossen Massen als Chilisalpeter (94 Proc. haltig) nach Europa, wo er durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigt wird. In der Mutterlauge befindet sich viel Natriumiodat und diese ist daher gegenwärtig ein sehr werthvolles Material für die Iodgewinnug. — Ausserdem wird der Natronsalpeter, seines geringen Preises wegen jetzt ausschliesslich auf Salpetersäure verarbeitet.

β. Mit Phosphor.

Natriumphosphat: $Na P O_3$; ₐphosphorsaures oder metaphosphorsaures Natron: [$Na\ O,\ {}_aP\ O_5$]. Wird erhalten durch Weckselwirkung von Hydriumphosphat und Natriumhydrat oder -carbonat, sowie durch Schmelzen und langsames Abkühlen des Natrium-Dihydriumphosphats.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und schiesst daraus in schiefen rhombischen Prismen mit 2 Mgtn. Wasser an: $Na P O_3 + 2 H_2 O$. Durch Kochen geht die wässrige Lösung in das Natrium-Dihydriumphosphat über: $Na P O_3 + H_2 O$ giebt $Na H_2, P O_4$.

Kühlt man das geschmolzene Phosphat sehr rasch ab, so krystallisirt dasselbe nach erfolgter Lösung in Wasser nicht mehr, sondern es hinterbleibt nach dem Eindampfen als gummiähnliche Masse und zeigt auch ausserdem noch von dem langsam abgekühlten Salz Verschiedenheiten. — Ausserdem existiren noch mehrere Modificationen dieses Phosphats.

Trinatriumphosphat: $Na_3P O_4$; basisches ꜀phphosphorsaures Natron: [$3\ Na\ O,\ {}_cP\ O_5$]. Es entsteht durch Wechselwirkung von 1 Mgt. Trihydriumphosphat und 3 Mgtn. Natriumhydrat: $H_3 P O_4$ u. $3 Na H, O$ geben $3 H_2O$ u. $Na_3 P O_4$; oder durch Versetzen einer Lösung von Dinatrium-Hydriumphosphat mit Natriumhydrat: $Na_2 H, P O_4$ u. $Na H, O$ giebt H_2O u. $Na_3P O_4$. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; aus der Lösung schiessen 6seitige Säulen an, welche 12 Mgte. Wasser enthalten: $Na_3 P O_4 + 12 H_2 O$. — Die Lösung des Trinatriumphosphats wird schon durch das Carbondioxyd der Luft zersetzt, indem ihr der dritte Theil des Natriums entzogen und durch 1 Mgt. Hydrium ersetzt wird, so dass neben Natriumcarbonat Dinatrium-Hydriumphosphat entsteht: $2 Na_3P O_4$ u. $C O_2$ u. H_2O geben $Na_2 C O_3$ u. $2 Na_2 H, P O_4$. — Aehnlich ist die Umwandlung durch alle Hydriumsalze. Man nennt dieses Phospat basisch, weil es rothes Lackmuspapier bläut.

Dinatrium-Hydriumphosphat: $Na_2 H, P O_4$; neutrales ꜀phosphorsaures Natron: [$2\ Na\ O,\ P\ O_5 + H\ O$]; gewöhnliches phosphorsaures Natron. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es mit 12 Mgtn. Wasser: $Na_2 H, P O_4 + 12 H_2 O$. Die Krystalle sind schiefe rhombische Säulen, welche leicht verwittern; von

salzig kühlendem Geschmack; in 4 Gwthn. kaltem Wasser löslich. Beim Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser und hinterlässt wasserfreies Dinatrium-Hydriumphosphat. Letzteres wird erst in der Glühhitze zersetzt, indem Wasser entweicht und Natriumtetraphosphat zurückbleibt (siehe weiter unten). — Aus einer heiss gesättigten Lösung schiessen bei 30° Krystalle an, welche 7 Mgte. Wasser enthalten: $Na_2HPO_4 + 7 H_2O$.

Das Dinatrium-Hydriumphosphat kommt in mehreren thierischen Flüssigkeiten, besonders im Harne vor. Es wird gewöhnlich aus dem aus Knochenerde gewonnenen Hydriumphosphat durch Vermischen mit der nöthigen Menge Natriumcarbonat und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Findet in den Laboratorien sehr häufig Anwendung.

Natrium-Dihydriumphosphat: NaH_2PO_4; saures phosphorsaures Natron, auch zweifach phosphorsaures Natron genannt: [*Na O 2 H O, P O₅*]. Dieses Salz entsteht, wenn man eine Lösung von Trihydriumphosphat mit so viel Natriumhydrat oder Carbonat versetzt, dass auf 1 Mgt. des Phosphats 1 Mgt. Natrium kommt: H_3PO_4 u. $NaHO$ giebt H_2O u. NaH_2PO_4. Oder durch Vermischen von 1 Mgt. Dinatrium-Hydriumphosphat und 1 Mgt. Trihydriumphosphat: Na_2HPO_4 u. H_3PO_4 geben $2 NaH_2PO_4$. In Wasser leicht löslich; aus der Lösung schiessen Krystalle an, welche 1 Mgt. Wasser enthalten: $NaH_2PO_4 + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht schon beim mässigem Erhitzen; in höherer Temperatur hinterbleibt Mononatriumphosphat: $NaH_2PO_4 + H_2O$ giebt $2 H_2O$ u. $NaPO_3$.

Tetranatriumphosphat: $Na_4P_2O_7$; Pyro- oder Paraphosphorsaures Natron: [*2 Na O, P O₅*]. Wird Dinatrium-Hydriumphosphat durch Glühen zersetzt, so entweicht Wasser mit Hinterlassung dieses Phosphats: $2 Na_2HPO_4$ geben H_2O u. $Na_4P_2O_7$. Das Tetranatriumphosphat ist in Wasser leicht löslich; aus der wässrigen Lösung schiessen luftbeständige Krystalle an, welche 10 Mgte. Wasser enthalten: $Na_4P_2O_7 + 10 H_2O$. Durch lang anhaltendes Kochen der wässrigen Lösung geht das Salz unter Aufnahme von 1 Mgt. Wasser wieder in Dinatrium-Hydriumphosphat über: $Na_4P_2O_7$ u. H_2O giebt $2 Na_2H, PO_4$.

Dinatrium-Dihydriumphosphat: $Na_2H_2P_2O_7$; saures pyrophosphorsaures Natron oder saures bphosphorsaures Natron: [*Na O, H O, bP O₅*]. Setzt man zu einer wässrigen Lösung des vorigen Phosphats so viel wässriges Hydriumchlorür oder besser Hydriumacetat, dass die Hälfte des Natriums des Phosphats in Natriumchlorür oder Natriumacetat übergeführt wird, so entsteht neben Wasser Dinatrium-Dihydriumphosphat: $Na_4P_2O_7$ u. $2 HCl$ geben $2 NaCl$ u. $Na_2H_2P_2O_7$. Auf Zusatz von Weingeist scheidet sich aus der Lösung das Salz in Krystallen aus.

Natrium-Dihydriumphosphit: NaH_2PO_3; phosphorigsaures Natron: [*Na O P O₃ + 2 H O*]. Kann durch Wechselwirkung von Hydriumphosphit und Natriumcarbonat und vorsichtiges Abdampfen der Lösung in Krystallen erhalten werden. Das Salz ist sehr unbeständig.

Trinatriumphosphot: Na_3PO_2; unterphosphorigsaures Natron: [3 *Na O*, *P O*]. Es wird durch Einwirkung von Phosphor auf eine Lösung von Natriumhydrat oder noch besser durch Wechselwirkung von Calciumphosphot: Ca_3PO_2, und Natriumcarbonat erhaltan. — Perlglänzende Krystalle. Entwickeln beim Erhitzen selbstentzündliches Hydriumphosphür. In Wasser sehr leicht löslich, an der Luft zerfliesslich. Wirkt stark reducirend.

Ueber die Natriumsulfophosphate ist noch nichts Näheres bekannt.

Natriumoxysulfophosphat: $Na_3P(O_3S) + 12\ H_2O$. Lässt man auf Natriumhydratlösung Phosphorsulfochlorid: PCl_3S einwirken, so entsteht in der Lösung neben Natriumchlorür dieses Salz. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung schiesst dasselbe in 4seitigen Tafeln an, welche 12 Mgte. Wasser enthalten: $6\ NaHO$ u. PCl_3S u. $9\ H_2O$ geben $3\ NaCl$ u. $Na_3P(O_3S) + 12\ H_2O$. Mit Hydriumsalzen setzt sich dieses Natriumphosphat in die entsprechenden Natriumsalze und Hydriumoxysulfophosphat um. Die Lösung des letztern geht beim Kochen unter Entwicklung von Hydriumsulfür in gewöhnliches Hydriumphosphat über: $H_3P(O_3S)$ u. H_2O giebt H_2S u. H_3PO_4. Das Natriumoxysulfophospat: $Na_3P(O_3S)$ ist in gewisser Beziehung das Analogon des Natriumoxysulfosulfats: $Na_2S(O_3S)$.

γ. Mit Arsen.

Den Natriumarseniten entsprechen wahrscheinlich die Formeln: $NaAsO_2$ und Na_3AsO_3. Sie sind in Wasser löslich und entstehen durch Vereinigung von Natriumhydrat und Arsentrioxyd: As_2O_3 in wässriger Lösung. Nähere Angaben fehlen.

Trinatriumarsenat: Na_3AsO_4; basisch arsensaures Natron: [3 *Na O*, *As O*$_5$]. Wird durch Erhitzen von Arsenpentoxyd: As_2O_5 mit überschüssigem Natriumcarbonat, oder durch Vermengen der wässrigen Lösung von Trihydriumarsenat mit 3 Mgtn. Natriumhydrat erhalten. — Das Salz ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus der wässrigen Lösung wie das entsprechende Phosphat mit 12 Mgtn. Wasser und ist mit demselben isomorph: $Na_3AsO_4 + 12\ H_2O$. In Wasser leicht löslich. Die Lösung absorbirt wie das Phosphat Carbondioxyd und geht dadurch in

Dinatrium-Hydriumarsenat: Na_2HAsO_4 über. Es entsteht auch unter Entwicklung von Carbondioxyd und Wasserbildung, wenn die wässrige Lösung von 1 Mgt. Trihydriumarsenat mit 1 Mgt. Natriumcarbonat versetzt wird: H_3AsO_4 u. Na_2CO_3 giebt CO_2 u. H_2O u. Na_2HAsO_4. — In Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, wie das entsprechende Phosphat, mit 12 Mgtn. Wasser: $Na_2HAsO_4 + 12\ H_2O$; oder in höherer Temperatur, ebenfalls wie das Phosphat, mit 7 Mgtn. Wasser: $Na_2HAsO_4 + 7\ H_2O$.

Natrium-Dihydriumarsenat: NaH_2AsO_4. Vermischt man die Lösung von 1 Mgt. Dinatriumarsenat mit der Lösung von 1 Mgt. Trihydriumarsenat, so entsteht Natrium-Dihydriumarsenat: Na_2HAsO_4 u. H_3AsO_4

geben 2 NaH_2AsO_4. — Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Salz mit 1 Mgt. Krystallwasser: $NaH_2AsO_4 + H_2O$, genau so, wie das entsprechende Phosphat.

Ueber das Mononatriumarsenat: $NaAsO_3$ ist noch nichts bekannt. Jedenfalls ist dasselbe leicht zu erhalten.

Natriumsulfarsenit: Na_3AsS_3 (?). Das Arsentrisulfid: As_2S_3 giebt mit wässrigem Natriumsulfür eine lösliche Verbindung. Waltet das Sulfür vor, so ist in der Lösung höchst wahrscheinlich Trinatriumsulfarsenit enthalten. Die Lösung ist sehr unbeständig und zersetzt sich schon beim Eindampfen.

Trinatriumsulfarsenat: Na_3AsS_4. — Es wird durch Behandeln von Arsenpentasulfid, As_2S_5, mit wässrigem Natriumsulfür erhalten. Aus der Lösung schiessen beim Krystallisiren rhombische Prismen an, welchen die Formel: $Na_3AsS_4 + 7H_2O$ entspricht.

δ. Mit Antimon.

Ueber Antimonite ist nichts Näheres bekannt. — Wird das Antimontrioxyd: Sb_2O_3 mit Natriumcarbonat geschmolzen, so entweicht Carbondioxyd indem ein Natriumantimonit entsteht. Beim nachherigen Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser wird aber das Antimonit zersetzt; es hinterbleibt Antimontrioxyd und in Lösung befindet sich Natriumhydrat. — Wird Antimontrioxyd mit Natriumhydrat zusammengeschmolzen, so entsteht ein in Wasser lösliches Antimonit; ebenso, wenn frisch gefälltes Antimontrioxyd mit wässrigem Natriumhydrat behandelt wird.

Natriumantimonate: Auch diese Salze sind im Ganzen genommen noch nicht hinreichend erforscht. — Wird gepulvertes Antimon mit Natriumnitrat verpufft, so entsteht ein Natriumantimonat, welches in Wasser fast und in verdünntem Weingeist ganz unlöslich ist.

Dinatrium-Dihydriumantimonat: $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$; saures metantimonsaures Natron: [*Na O, H O, Sb O₅ + 6 H O*]. Wird die Lösung eines Natriumsalzes mit einer Lösung des unter Kalium näher beschriebenen Dikalium-Dihydriumantimonats versetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welchem die Formel: $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ zukommt. — Der Niederschlag ist in Wasser sehr schwer löslich (zur Lösung sind 350 Gwthe. Wasser nothwendig); in Weingeist ist er unlöslich. Dieses Verhalten ist für die Analyse nicht ohne Bedeutung, da das entsprechende Kaliumsalz in Wasser ziemlich leicht löslich ist und hierdurch also die in ihren Verbindungen ausserdem sehr ähnlichen Metalle von einander unterschieden werden können.

Natriumsulfantimonit. Das Antimontrisulfid: Sb_2S_3 vereinigt sich mit dem Natriumsulfür zu in Wasser löslichen Natriumsulfantimoniten. — Die Formeln dieser Salze sind noch nicht festgestellt.

Kermes. Darunter werden mehrere veraltete pharmaceutische Präparate verstanden, die Gemenge von Antimontrisulfid, Natrium- oder Kaliumantimonit

und wohl auch von Antimontrioxyd sind. Sie werden durch Einwirkung der Alkalien oder deren Carbonate auf Antimontrisulfid erhalten.

Natriumsulfantimonat: Na_3SbS_4; antimonschwefliges Schwefelnatrium, Natriumantimonsulfid: [3 *NaS*, *SbS*$_5$]. — Wird durch Behandlung von Antimonpentasulfid: Sb_2S_5 mit wässrigem Natriumsulfür oder von Antimontrisulfid mit wässrigem Natriumhydrat und Schwefel erhalten. — In Wasser leicht löslich, daraus in grossen Krystallen mit 9 Mgtn. Wasser anschiessend. In dieser Form führt es auch wohl den Namen Schlippe'sches Salz. Die Krystalle der Formel: $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ sind Tetraeder. In Wasser leicht, in Weingeist unlöslich. An der Luft wird das Salz theilweise oxydirt. — Es ist das geeignetste Material zur Darstellung des Goldschwefels: Sb_2S_5.

ε. Mit Boron.

Natriumborat: $NaBO_2$; Mononatriumborat, einfachborsaures Natron: [*Na O*, *B O*$_3$]. Es ist nach seiner Formel das Analogon des Mononatriumphosphits. — Das Salz entsteht unter Entweichen von Carbondioxyd, wenn Borax, das gleich näher zu beschreibende Dinatriumborat: $Na_2B_4O_7$ mit 1 Mgt. Natriumcarbonat geschmolzen wird: $Na_2B_4O_7$ u. Na_2CO_3 geben CO_2 u. 4 $NaBO_2$. Auch beim Kochen einer wässerigen Boraxlösung mit Natriumcarbonat bildet sich unter Entweichen von Carbondioxyd Natriumborat. — Das Natriumborat ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung hat eine stark alkalische Reaction. Aus der concentrirten Lösung schiesst das Salz mit 4 Mgtn. Wasser in Krystallen an: $NaBO_2 + 4H_2O$. Die Krystalle schmelzen bei 57^0 in ihrem Krystallwasser. Aus der geschmolzenen Masse können Krystalle der Formel: $NaBO_2 + 3H_2O$ erhalten werden.

Die wässrige Lösung so wie auch die Krystalle absorbiren an der Luft Carbondioxyd und gehen in ein Gemenge von Dinatriumborat und Natriumcarbonat über.

Dinatriumborat: $Na_2B_4O_7$; zweifach oder saures borsaures Natron: [*Na O*, 2 *B O*$_3$]. Es entsteht aus dem Natriumborat, wenn demselben die Hälfte des Natriums mit dem entsprechenden Oxygen entzogen wird; so z. B. wie wir oben gesehen haben, durch Einwirkung von Carbondioxyd: 4 $NaBO_2$ u. CO_2 geben Na_2CO_3 u. $Na_2B_4O_7$; oder 4 $NaBO_2$ u. 2 HCl geben 2 $NaCl$ u. H_2O u. $Na_2B_4O_7$.

Das Dinatriumborat ist in Wasser leicht löslich und schiesst daraus in grossen monoklinometrischen Krystallen, welche 10 Mgte. Wasser enthalten, an: $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. Die atomistische Formel dieser Krystalle ist: [*Na O*, 2 *B O*$_3$ + 10 *H O*]. Da man demnach in dem Salze 2 Atome Borsäureanhydrid, [*B O*$_3$], annimmt, so erhält dasselbe den Namen saures borsaures Natron. — Im Handel führt das Salz den Namen Borax. — Das Dinatriumborat löst sich in 12 Gwthn. kaltem und 2 Gwthn. heissem Wasser. Aus der heiss gesättigten Lösung schiessen bei 56^0 Krystalle der Formel: $Na_2B_4O_7 + 5H_2O$ an. Beim Erhitzen bläht sich der Borax unter Wasserverlust stark auf und verwandelt sich in eine weisse lockere Masse (gebrannter

Borax). In höherer Temperatur verliert er sämmtliches Wasser und schmilzt zu einer durchscheinenden glasartigen Masse (Boraxglas).

Der Borax kommt fertig gebildet in des Natur vor; besonders in einigen Seeen Thibets und Chinas und wird von dort als Tinkal in den Handel gebracht. Gegenwärtig wird fast aller in Europa verbrauchter Borax aus dem rohen Hydriumborat (Borsäure) und Natriumcarbonat erzeugt. (Siehe Borsäure). — Der Borax findet im Laboratorium besonders bei analytischen Untersuchungen häufig Anwendung; aber ausserdem ist er auch für die Technik, z. B. beim Löthen der Metalle, von grosser Wichtigkeit. — Wir haben oben gesehen, dass der Borax durch Aufnahme von 1 Mgt. Natriumoxür in Mononatriumborat: $Na\,B\,O_2$ übergeht; und ebenso wie Natriumoxür verhält sich in der Hitze jedes andere Metalloxür zum Borax: $Na_2B_4O_7$ u. Me_2O geben $2\,Na\,B\,O_2$ u. $2\,Me\,B\,O_2$. Der geschmolzene Borax nimmt daher in der Hitze das an den Löthstellen allenfalls vorhandene Oxür auf und ermöglicht so die Berührung der Metalle mit rein metallischen Flächen, und schützt dieselben, indem er zu einer glasigen Masse schmilzt, vor weiterer Oxydation.

Bestimmung der Formel des Boraxes und des Mischungsgewichts des Borons. Das krystallinische Dinatriumborat ist die geeignetste Verbindung des Borons, um dessen Mischungsgewicht mit Genauigkeit festzustellen. — Wir folgerten oben aus der Analyse und Gasdichte des Borfluorids für diese Verbindung die Formel: $B\,F_3$, woraus sich für das Mgt. des Borons nahezu die Zahl 11 ergab. (Siehe Seite 339). Nachdem als Formel des Fluorids als BF_3 angenommen ist, muss das ihm entsprechende Oxyd nothwendig die Formel: B_2O_3 erhalten. — Diess vorausgeschickt gelangt man zu der Formel des Boraxes auf folgende Weise. Zunächst wird durch Glühen einer abgewogenen Menge der Wassergehalt bestimmt, welcher sich dabei durch den Gewichtsverlust ergiebt. Er wird zu 47,1 Procent gefunden. — Eine andere abgewogene Menge Borax wird mit wässrigem Hydriumfluorür und hierauf mit Hydriumsulfat im Ueberschuss behandelt. Durch diese Behandlung entweicht sämmtliches Boron als Borfluorid und nach dem Abdampfen und Glühen bleibt das im Borax enthaltene Natrium als Natriumsulfat zurück. Aus der Gewichtsmenge dieses Natriumsulfats berechnet sich der Natriumgehalt des Boraxes zu 12,1 Procent. — Wenn aber im Borax auf 12,1 Gwthe. Natrium 47,1 Gwthe. Wasser enthalten sind, so sind in ihm auf 1 Mgt. oder 23 Gwthe. Natrium 89,5 Gwthe. oder 5 Mgte. Wasser enthalten; denn $5\,H_2O = 90$. — Da nun die Bestimmung des Natriums auf obige Weise immer mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, wodurch das Resultat nie ganz genau werden kann, aber dennoch über das daraus sich ergebende Verhältniss der Mischungsgewichte von Natrium und Wasser kein Zweifel obwalten kann, so thut man gut, aus diesem Verhältniss umgekehrt die Menge des Natriums zu berechnen. Wenn im Borax auf 90 Gwthe. (5 Mgte. Wasser) 23 Gwthe. (1 Mgt.) Natrium enthalten sind, so sind in ihm auf 47,1 Gwthe. Wasser 12,03 Gwthe. Natrium enthalten; also etwas weniger als durch den directen Versuch gefunden wurde. Werden die 47,1 Gwthe. Wasser und 12,03 Gwthe. Natrium von 100 abgezogen, so ergiebt sich aus dem Rest 40,87 die Menge des Borons und Oxygens,

welche mit den 12,03 Gwthn. Natrium verbunden ist; und daraus berechnet sich die mit 1 Mgt. = 23 Gwthn. Natrium verbundene Menge von Boron und Oxygen als: $\frac{40,87}{12,03} . 23 = 78,1$. — Da nun aber sämmtliche Borate als durch Vereinigung von Oxüren und Bortrioxyd entstanden gedacht werden können, so ergiebt sich die Menge des auf 1 Mgt. Natrium im Borax enthaltenen Bortrioxyds, wenn von den 78,1 Gwthn. Boron und Oxygen diejenige Menge Oxygen abgezogen wird, welche einem Mgt. Natrium entspricht. Einem Mgt. Natrium entsprechen aber 8 Gwth. (½ Mgt.) Oxygen, und es sind daher im Borax 1 Mgt. Natrium 78,1 — 8 = 70,1 Gwthe. Bortrioxyd enthalten. — Nach Seite 339 wurde das Mischungsgewicht des Borons als 9,92 gefunden, und folglich wäre das Mischungsgewicht des Bortrioxyds: $B_2O_3 = 2 . 9,92 + 48 = 67,8$. Durch Vergleichung desselben mit der Zahl 70,1 ergiebt sich, dass im Borax auf 1 Mgt. Natrium, oder was dasselbe ist, auf ½ Mgt. Natriumoxür: $Na O_{1/2}$ 1 Mgt. Bortrioxyd enthalten ist. — Ausserdem stellte sich oben heraus, dass im Borax auf 1 Mgt. Natrium 5 Mgte. Krystallwasser enthalten sind, und die Formel des Borax wird daher: $Na B_2 O_{3 1/2} + 5 H_2O$ oder mit Vermeidung des Bruches: $Na_2 B_4 O_7 + 10 H_2O$.

Das Mischungsgewicht des Borons ergiebt sich aus dieser Analyse auf folgende Weise. Im Borax sind auf 1 Mgt. Natrium 70,1 Gwthe. Bortrioxyd enthalten, und diese 70,1 Gwthe. entsprechen einem Mischungsgewicht Bortrioxyd. In einem Mgt. Bortrioxyd: B_2O_3 sind 3 Mgte. Oxygen enthalten; es bleiben daher für das in ihm enthaltene Boron 70,1 — 3.16 = 22,1 Gewichtstheile, und da diese 2 Mischungsgewichten entsprechen, so ist das Mischungsgewicht des Borons 11,05, für welche Zahl wir aber geradeauf 11 setzen.

Kalium.

Mgt: 39 = K; Atgt: 39 = [*K*].

Vorkommen. Das Kalium kommt nur in Verbindung mit andern Elementen vor. In grösster Menge ist es in gewissen Gesteinen, z. B. in den so sehr verbreiteten feldspath- und glimmerhaltigen Gebirgsarten enthalten. Durch die Verwitterung desselben gelangt es in das angeschwemmte Land und in die Ackerkrume. In relativ geringer Menge finden sich auch Kaliumverbindungen im Seewasser und in den Salzsoolen. Die Mutterlauge der letztern enthält zuweilen bedeutende Mengen von Kaliumsulfat, -chlorür und -iodür.

Aus dem Boden wird das Kalium von den Pflanzen zu deren Vegetation es unumgänglich nothwendig ist, aufgenommen. Es findet sich in denselben als Bestandtheil verschiedener Salze und hinterbleibt bei Verbrennen der Pflanzen in deren Asche grösstentheils als Carbonat. Aus dem Pflanzenreich gelangt das Kalium in den thierischen Organismus und ist, obgleich es hier nur in verhältnissmässig geringer Menge angetroffen wird, von grosser Bedeutung, indem es einen wesentlichen Bestandtheil fast aller Organe bildet.

Im Allgemeinen liefern die Pflanzenaschen das Material zur Darstellung aller übrigen Kaliumverbindungen. In neuester Zeit werden sie in grosser Menge aus den Mutterlaugen des Seewassers gewonnen.

Geschichte. Das Kalium wurde 1807 von *Davy* auf dieselbe Weise wie das Natrium im isolirten Zustand dargestellt.

Eigenschaften. Silberweiss, stark glänzend, von 0,86 specifischem Gewicht. Bei 0° ist es brüchig, bei 19° von Wachsconsistenz, schon bei 58° vollkommen flüssig; in der Rothgluth flüchtig. (Das Kaliumgas hat eine grüne Farbe). Krystallisirt bei der Sublimation in Würfeln, und zeigt auf der Bruchfläche krystallinisches Gefüge; ist ein guter Leiter für Wärme und Elektricität. Eigenschaften.

Das Kalium ist wohl das elektropositivste aller Metalle und bietet somit den elektronegativen Elementen auch den stärksten Gegensatz dar. In der Glühhitze entzieht es allen andern Verbindungen das Chlor, Oxygen etc. unter Abscheidung der übrigen Bestandtheile, sogar das Natriumchlorür wird dadurch zersetzt, indem Kaliumchlorür gebildet und das Natrium abgeschieden wird. Auch das Carbondioxyd wird durch Kalium unter Abscheidung von Carbon und Bildung von Kaliumcarbonat zersetzt. Umgekehrt wird aber, wie das Natriumcarbonat, das Kaliumcarbonat in starker Glühhitze durch Kohle zersetzt. Es bildet sich Kalium und Carbonmonoxyd. *

Mit Chlor und den übrigen Monoden vereinigt sich das Kalium direct.

In vollkommen trocknem Oxygen bleibt es unverändert, aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit wird es stark angegegriffen. (Es muss daher, wie das Natrium, unter vollständig oxygenfreiem Stein- oder Schieferöl aufbewahrt werden). Wird das Kalium bei Gegenwart von Oxygen oder Luft erhitzt, so verbrennt es mit glänzendem Lichte zu Kaliumoxyd.

Mit einer grossen Menge eines andern Gases gemengt verbrennt das Kaliumgas mit einem röthlich violetten Lichte. Werden daher Kaliumverbindungen in eine wenig leuchtende Flamme, z. B. in eine Hydriumgasflamme gebracht, so ertheilen sie derselben eine violette Färbung. Aus der Kaliumverbindung wird nämlich durch den grossen Ueberschuss von Hydrium ein Theil des Kaliums abgeschieden, und dieses bedingt dann, wenn es in den oxygenhaltigen Theil der Flamme gelangt, durch das Wiederverbrennen das violette Licht. — Dieses Verhalten ist für die Analyse von grosser Wichtigkeit, indem dadurch die meisten Kaliumverbindungen als solche erkannt werden können.

Das Einschmelzen des Kaliums in Glasröhren geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie diess beim Natrium angegeben wurde; auch lässt es sich, wie das Natrium, in Drahtform bringen.

* In schwacher Rothgluth vereinigt sich das Kalium mit Carbonmonoxyd zu einem sehr schwerflüchtigen Körper, welcher den Namen Kohlenoxydkalium führt. Dieser Körper entzündet sich mit Wasser in Berührung unter heftiger Explosion. Der feuchten Luft dargeboten vereinigt er sich nach und nach mit dem Wasser und löst sich dann ohne Explosion in demselben auf. Die wässrige Kösung enthält ein Salz, welches den Namen Kaliumrhodizonat erhalten hat. Das Salz erleidet beim Abdampfen Zersetzung, indem es sich in mehrere Salze: Kaliumcarbonat, Kaliumoxalat und Kaliumkrokonat spaltet. Aus der wässrigen Lösung schiesst letzteres in Krystallen an, denen die Formel: $K_2 C_5 O_5 + 2 H_2 O$ entspricht. — Aus dem Kaliumkrokonat kann das Hydriumkrokonat; $H_2 C_5 O_5$ erhalten werden.

Darstellung. Das Kalium kann auf dieselbe Weise, wie das Natrium, durch Elektrolyse des Kaliumhydrats erhalten werden. *Thénard* und *Gay-Lussac* schieden es zuerst auf rein chemischem Wege durch Eisen aus dem Kaliumhydrat ab. Sie liessen in einem Flintenlauf mit möglichst stark glühendem Eisen geschmolzenes Kaliumhydrat in Berührung treten. Zunächst entweicht Hydrium, indem sich Kalium-Eisenoxür bildet, aus welchem dann durch den Ueberschuss des Eisens das Kalium deplacirt wird. Der Flintenlauf war mit einer kupfernen Vorlage versehen, in welcher sich die Kaliumdämpfe condensirten. — Es scheidet hier also das negativere Eisen das bei weitem positivere Kalium ab. Wir haben oben hervorgehoben, dass, wenn Körper auf einander einwirken, im Allgemeinen diejenigen Verbindungen oder Körper entstehen, welche für die speciellen Umstände, unter welchen die Einwirkung erfolgt, in ihrem Aggregatszustand die grösste Verschiedenheit zeigen. Nun ist das Kalium viel flüchtiger als das Eisen, das Eisenoxür viel weniger flüchtig als das Kaliumoxür und es wird daher der Process ungefähr nach dem Schema: K_2 O u. 2 Fe giebt 2 K u. Fe_2 O verlaufen. (Streng genommen bildet sich hier nicht gerade Eisenoxür, sondern eine andere Eisen-Oxygenverbindung. Näheres hierüber siehe unter Eisen).

Gegenwärtig wird das Kalium ganz nach derselben Methode dargestellt wie das Natrium. Es ist jedoch zur Reduction eine bedeutend höhere Hitze nöthig und die Fabrikation wird auch ausserdem noch durch die Eigenschaft des Kaliums erschwert, mit dem Carbonmonoxyd bei etwas niederer Temperatur als zur Reduction nothwendig ist, sehr schwerflüchtige Körper zu bilden, welche die Ableitungsröhre der Flasche sehr leicht verstopfen. — Ueberhaupt kommt das Natrium viel billiger zu stehen als das Kalium; letzteres ist daher in seinen Anwendungen fast gänzlich durch das Natrium verdrängt worden. Besonders spricht noch zu Gunsten der häufigeren Verwendung des Natriums sein niederes Mischungsgewicht; denn man braucht zu demselben chemischen Effect, den man mit 39 Gewichtstheilen (1 Mgt.) Kalium hervorbringt, nur 23 Gewichtstheile (1 Mgt.) Natrium.

a. Verhalten des Kaliums gegen die elektronegativen Monode.

Chlor, Brom und Iod vereinigen sich mit dem Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die dadurch entstehenden Verbindungen sind die Analoga des Natriumchlorürs und krystallisiren wie dieses im regulären System.

Kaliumchlorür: K Cl; Chlorkalium. — Kalium verbrennt in Chlorgas mit lebhafter Feuererscheinung und rothem Lichte zu Kaliumchlorür; ebenso bildet sich Kaliumchlorür unter Entwicklung von Hydriumgas, wenn über gelinde erwärmtes Kalium Hydriumchlorürgas geleitet wird: H Cl u. K giebt K Cl u. H.

Eigenschaften. **Eigenschaften.** Krystallisirt in Würfeln, zuweilen in Oktaëdern. Luftbeständig, verknistert beim Erwärmen, schmilzt bei anfangender Rothgluth und geht bei Steigerung der Hitze in Gasform über. In Wasser leicht löslich (bei 17° löst sich 1 Gwth. in 3 Gwthn. Wasser). In Weingeist sehr wenig löslich, färbt aber die Flamme desselben dennoch deutlich röthlich violett.

Das Kaliumchlorür findet sich in geringer Menge im Meerwasser und einigen Salzsoolen und wird bei mehreren technischen Operationen als Nebenproduct erhalten. — Es findet in der Alaunfabrikation Anwendung und dient zur Ueberführung des Natriumnitrats in Kaliumnitrat.

Kaliumbromür: $K\,Br$; Bromkalium. Ist dem Natriumbromür und Kaliumchlorür ganz ähnlich. — Findet in der Photographie Anwendung.

Kaliumiodür: $K\,I$; Jodkalium. In seinen physikalischen Eigenschaften gleicht es vollkommen dem Kaliumchlorür. Chlor scheidet aus der wässrigen Lösung das Iod ab; in mehr zugeleitetem Chlor löst sich dann das Iod wieder auf, indem Iodtrichlorid entsteht, welches sich mit dem entstandenen Kaliumchlorür zu einem krystallisirbaren Salz der Formel: $K\,I\,Cl_4$ vereinigt. Es kann als Analogon des hypothetischen Kaliumiodits betrachtet werden, in welchem die 2 Mgte. des diodigen Oxygens durch 4 Mgte. Chlor vertreten wären. — In Uebereinstimmung mit Natriumsilicofluorid: $Na_2\,Si\,F_6$ könnte diese Verbindung Kaliumiodochlorid genannt werden. — Die Salze der generellen Formel: $Me\,I\,Cl_4$ könnten demgemäss, da in ihnen zwei verschiedene elektronegative Monode mit verschiedener Function enthalten sind, als Monomonodsalze bezeichnet werden, siehe Anmerkung Seite 354.

Ausser durch Chlor, Brom und Nitrogendioxyd: $N\,O_2$, wird das Iod noch durch Ozon aus dem Kaliumiodür abgeschieden. Aus diesem Grunde ist mit Stärkekleister vermengtes Kaliumiodür das empfindlichste Reagens auf Ozon.

Das Kaliumiodür ist die wichtigste Verbindung des Iods. Sie findet besonders in der Photographie sowie in der Medicin wichtige Anwendung.

Zur Darstellung dieses Salzes sind viele Vorschriften gegeben worden: 1) Es entsteht aus Hydriumiodür und Kaliumcarbonat neben Wasser und Carbondioxyd. — 2) Wenn Iod mit metallischem Eisen bei Gegenwart von Wasser zusammenkommt, bildet sich eine Lösung Eiseniodür. Wird diese mit einer Lösung Kaliumcarbonat versetzt, so entsteht ein unlöslicher Niederschlag und Kaliumiodür ist in Lösung. — 3) Durch Behandlung von Iod mit Kalilauge entsteht Kaliumiodür und Kaliumiodat: $K\,I\,O_3$. Das Gemenge der beiden Salze wird eingedampft, mit Kohle gemischt und geglüht, wodurch das Iodat reducirt wird. Durch Auflösen, Filtriren und Krystallisiren wird reines Kaliumiodür erhalten.

Das Kaliumiodür findet sich in der Asche der Seepflanzen (*Varec Soda*) und in verschiedenen Mineralwässern.

Kaliumfluorür: $K\,F$; Fluorkalium. Wird stets aus Hydriumfluorür und Kaliumhydrat oder -carbonat dargestellt: $K\,H, O$ u. $H\,F$ giebt $H_2\,O$ u. $K\,F$. — Krystallisirt in Würfeln, leicht in Wasser löslich, die Lösung greift Glas an. — Ausserdem ist noch die Verbindung der Formel: $K\,F + H\,F$ bekannt. Krystallisirt in 4seitigen Tafeln. — Schreibt man diese Formel dieser Verbindung, sowie die der entsprechenden Natriumverbindung: $Na\,F + H\,F$ auf folgende Weise: $K\,H\,(F_2)$ und $Na\,H\,(F_2)$, so zeigen dieselben Analogien mit dem Natrium- und Kaliumhydrat: $Na\,H, O$ und $K\,H, O$. — Beide Fluorverbindungen lassen sich demnach als die Analoga der entsprechenden Hydrate betrachten, in welchem das Oxygen durch 2 Mgte. des monodigen Fluors vertreten ist.

Kaliumsilicofluorid: $K_2\,Si\,F_6$ oder $K_2\,Si\,(F_2)_3$; Fluorsilicium-Kalium, Kieselfluorkalium: [$K\,F$, $Si\,F_2$]. Es wird wie das entsprechende Natriumsalz erhalten. — Das Salz ist in Wasser sehr wenig löslich.

Versetzt man eine sehr concentrirte Kaliumsalzlösung mit Hydriumsilicofluorid, so entsteht sogleich ein Niederschlag von Kaliumsilicofluorid. War die Lösung des Kaliumsalzes sehr verdünnt, so entsteht der Niederschlag nur nach und nach und ist anfangs so durchscheinend, dass er kaum sichtbar ist, bald aber tritt er deutlicher hervor und zeigt sich als eine durchscheinende schwach irisirende Masse, nach dem Eintrocknen ein weisses sehr schwer lösliches Pulver bildend. — Es schmilzt bei anfangendem Glühen, wird aber unter Entwicklung von Siliciumfluorid und Hinterlassung von Kaliumfluorür zersetzt. — Mit Hydriumsulfat giebt es in der Wärme Kaliumsulfat, Siliciumfluorid und Hydriumfluorür.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumsilicofluorids kann das Hydriumsilicofluorid als Reagens auf Kalium dienen.

Kaliumtellurochlorid: $K_2 Te Cl_6$. Citronengelbe Krystalle; sehr leicht in Wasser löslich.

Kaliumtellurobromid: $K_2 Te Br_6$. Dieses Salz entsteht durch Vereinigung von Kaliumbromür und Tellurtetrabromid. — Krystallisirt in schönen rubinrothen Krystallen. Diese Verbindung hat besonders dadurch Interesse, weil sie die geeignetste ist, zur Bestimmung des Mischungsgewichts des Tellurs. — Es wurde zu dem Ende die Lösung einer abgewogenen Menge des Bromids mit Silbernitrat versetzt, das Gewicht des dadurch erhaltenen Silberbromürs bestimmt und daraus der Procentgehalt der Verbindung an Brom berechnet. Es ergaben sich in dem Bromid 70 Proc. Brom, d. h. in 100 Gwthn. Kaliumtellurobromid sind mit 70 Gwthn. Brom 30 Gwthe. Kalium und Tellur enthalten. — Nach der Formel des Tellurobromids nehmen wir in ihm auf 2 Mgte. Kalium und 1 Mgt. Tellur 6 Mgte. Brom an. Da mit 70 Gwthn. Brom 30 Gwthe. Kalium und Tellur verbunden sind, so sind mit 6 . 80 Gwthn. (6 Mgtn.) Brom $\frac{30 \cdot 480}{70} = 205{,}7$ Gwthe. Kalium und Tellur verbunden. Ziehen wir davon die dem Kalium entsprechenden 79 Gwthe. (2 Mgte.) ab, so ergiebt sich für das Mischungsgewicht des Tellurs die Zahl 127,7, für welche 128 setzen.

Kaliumtelluroiodid: $K_2 Te I_6$. Stahlgraue, metallisch glänzende Säulen und rhombische Tafeln; mit brauner Farbe in Wasser löslich.

Kaliumantimonochlorid: $K\ Sb\ Cl_6$. Krystallisirt in Blättern; zerfliesslich.

Kaliumborofluorid: $K\ B\ F_4$; Fluorborkalium: $[KF, BF_3]$. Wird durch Vermischen von Hydriumborofluorid mit Kaliumhydrat- oder -carbonat erhalten. Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz in kleinen glänzenden Krystallen an. Schmilzt unter der Glühhitze; wird in höherer Temperatur zersetzt. Das Salz kann als Analogon des Kaliumborats betrachtet werden, in welchem die 2 Mgte. Oxygen durch 4 Mgte. Fluor vertreten sind.

b. Verhalten des Kaliums gegen die elektronegativen Diode.

Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich das Kalium nicht mit vollkommen trocknem Oxygen. Wird es aber in Oxygengas oder an der Luft erhitzt, so verbrennt es mit blendend weissem Lichte zu Kaliumoxür: K_2O und Kaliumoxyd: K_2O_3. Ebenso verbindet sich das Kalium mit den übrigen Dioden unter Feuererscheinung.

α. Oxygen und Kalium.

Kaliumoxür: K_2O; Kaliumoxyd, Kali:* [*KO*]. Es ist in jeder Beziehung das Analogon des Natriumoxürs. Rein wird es erhalten, wenn 1 Mgt. Kaliumhydrat und 1 Mgt. Kalium zusammen erhitzt werden: K H, O u. K giebt K_2O u. H.

Eigenschaften. Weisser Körper in der Rothgluth flüssig; erst in sehr hoher Temperatur flüchtig; specifisches Gewicht: 2,65. — Leitet man über erhitztes Kaliumoxür Chlorgas, so bildet sich Kaliumchlorür und Oxygen wird frei. — Mit Wasser giebt es unter Feuererscheinung Kaliumhydrat: K_2O u. H_2O giebt 2 K H, O. Eigenschaften.

Kaliumoxyd: K_2O_3; Kaliumsuper- oder Kaliumhyperoxyd: [*K* O_3]. Es entsteht beim Verbrennen des Kaliums, beim fortgesetzten Glühen von Kaliumoxür oder Kaliumhydrat in Oxygen, sowie beim Glühen des Kaliumnitrats. — Es ist pommeranzengelb, schmilzt, etwas schwieriger als Kaliumhydrat, zu einem braunen Oel und krystallisirt beim Erkalten in Blättern. — Durch Wasser wird es unter Aufbrausen zersetzt, indem unter Bildung von Kaliumhydrat Oxygen entweicht.

Kaliumhydrat: K H, O; Kaliumoxydhydrat: [*KO, HO*], Kalihydrat, *Lapis causticus*, gewöhnlich Aetzkali oder bloss Kali genannt.— Es ist in jeder Beziehung das vollkommenste Analogon des Natriumhydrats.

Kalium verändert sich in gewöhnlicher Luft sehr schnell, indem es durch den Wassergehalt derselben unter Hydriumentwicklung in Kaliumhydrat übergeht. Dieses letztere zieht beim längern Liegen an der Luft noch mehr Wasser und zugleich Carbondioxyd an, so dass zuletzt eine syrupartige Flüssigkeit, eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat, hinterbleibt. Besonders auffallend lässt sich diese Veränderung an einem der Luft ausgesetzten Kaliumdraht beobachten.

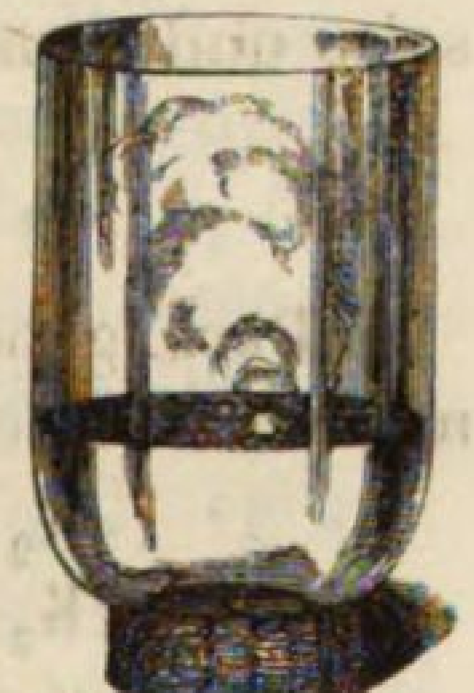


Fig. 146.

Wird Kalium auf Wasser geworfen, so wird letzteres mit noch grösserer Energie als durch Natrium zersetzt und die dabei freiwerdende Wärme ist so intensiv, dass sich das entweichende Hydrium entzündet. Die Flamme des verbrennenden Hydriums ist durch Spuren von beigemengtem Kaliumgas bläulichroth gefärbt.

Es ist hier unumgänglich nothwendig, den Versuch in einem Gefässe mit hohem Rande vorzunehmen. Man stellt zu dem Ende eine Glasglocke umgekehrt

* »Kali« war der Name dieses Körpers, bevor man wusste, dass er zusammengesetzt ist. Derselbe findet der Kürze wegen auch jetzt häufig Anwendung.

auf einen Strohkranz oder dergl., füllt dieselbe nur theilweise mit Wasser, wie diess Figur 146 zeigt, und wirft dann auf dasselbe ein Kaliumstückchen. Das sich bildende Kaliumhydrat löst sich anfangs im Wasser sogleich auf. Gegen Ende wird aber die geschmolzene Kaliumkugel von dem durch die Reactionshitze sich bildenden Wassergas getragen, so dass sich eine geschmolzene Kaliumhydratkugel bildet, welche sich, wenn sie mit dem Wasser in Berührung kommt, explosionsartig mit demselben vereinigt, wodurch ein Umherschleudern eines Theils des Kaliumhydrats veranlasst wird. Ein Kaliumdraht, welchen man auf Wasser wirft, schmilzt augenblicklich zu mehreren Tropfen.

Darstellung. Das Kaliumhydrat wird ganz auf dieselbe Weise wie das Natriumhydrat dargestellt. Es kommt in der Regel in Stangenform von Federkieldicke in den Handel (*Kali causticum*). Diese Stängelchen werden dadurch erhalten, dass man das geschmolzene Hydrat in bronzene Hohlformen giesst und darin erstarren lässt.

Eigenschaften.

Eigenschaften. Krystallinische Masse von 2,1 specifischem Gewicht. Schmilzt schon unter der Rothgluth zu einer farblosen, ölartigen Flüssigkeit, welche in der Rothgluth verdampft. — Das Kaliumhydrat muss in silbernen Tiegeln geschmolzen werden, da es Platin stark angreift. Ebenso werden Porzellan- oder Thontiegel unter Bildung von Kaliumsilicat stark angegriffen.

Das Kaliumhydrat ist in Wasser unter starker Erhitzung, indem es 2 Mgte. Krystallwasser bindet, löslich. — 2 Gwthe. Kaliumhydrat vereinigen sich mit 1 Gwth. Wasser zu einer ölartigen Flüssigkeit, aus welcher in der Kälte wasserhelle sehr spitze Rhomboëder der Formel: $K\,H,\,O + 2\,H_2\,O$ anschiessen.

Wird geschmolzenes Kaliumhydrat in kleinen Stücken mit Wasser betropft, so tritt alsbald durch die starke Wärmeentwicklung (Aufnahme von Krystallwasser) lebhaftes Zischen ein.

Das Kaliumhydrat giebt mit fast allen Salzen die entsprechenden Kaliumsalze und Oxüre oder Hydrate:

$$K\,H,\,O \text{ u. } H\,Cl \quad \text{giebt} \quad H_2\,O \quad \text{u. } K\,Cl$$

$$2\,K\,H,\,O \text{ u. } Zn_2\,S\,O_4 \text{ geben } 2\,Zn\,H,\,O \text{ u. } K_2\,S\,O_4.$$

Doch geben auch gewisse Kaliumsalze unter gewissen Umständen mit manchen Salzen Kaliumhydrat und die entsprechenden Salze:

$$K_2\,C\,O_3 \text{ u. } 2\,Ca\,H,\,O \text{ geben } Ca_2\,C\,O_3 \text{ u. } 2\,K\,H,\,O$$

$$K_2\,S\,O_4 \text{ u. } 2\,Ba\,H,\,O \text{ geben } Ba_2\,S\,O_4 \text{ u. } 2\,K\,H,\,O.$$

Das Kaliumhydrat absorbirt an der Luft Carbondioxyd, muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Die wässrige Lösung, so wie sie durch directe Einwirkung von Aezkalk auf Kaliumcarbonat erhalten wird, ist die gewöhnliche Kalilauge. — Die concentrirte Lösung des Kaliumhydrats greift das Glas an. Es wirkt auf thierische und viele pflanzliche Substanzen zerstörend, ätzend ein, und ist in der Chirurgie eins der kräftigsten Aetzmittel. In den Laboratorien sowie in der Technik findet das Kaliumhydrat häufig Anwendung, doch wird es gegenwärtig durch das viel billigere Natriumhydrat immer mehr verdrängt.

β. Schwefel und Kalium.

Beide Elemente vereinigen sich direct. Es können Verbindungen von 2 Mgtn. Kalium mit 1 Mgt. bis 5 Mgtn. Schwefel erhalten werden. Sie sind sämmtlich die vollkommensten Analoga der entsprechenden Natriumverbindungen.

Kaliumsulfür: $Ka_2 S$; Einfach-Schwefelkalium: [*KS*]. Kaliumsulfat wird durch Wasserstoff oder Kohle in der Glühhitze reducirt: $K_2 S O_4$ u. 8 H geben 4 $H_2 O$ u. $K_2 S$ oder: $K_2 S O_4$ u. 4 C geben 4 C O u. $K_2 S$.

Röthliche Masse; noch unter der Glühhitze schmelzbar; in starker Hitze flüchtig. An der Luft erhitzt oxydirt es sich zu Kaliumsulfat: $K_2 S$ + 4 O geben $K_2 S O_4$. — An der Luft zerfliesslich. In Wasser unter Erhitzung leicht löslich; die Lösung enthält Kaliumsulfhydrat: K H, S und Kaliumhydrat: K H, O oder Kaliumoxysulfhydrat: K H $(S_{1/2} O_{1/2})$. Die Lösung ist farblos, erleidet aber durch das Oxygen der Luft eine Veränderung und färbt sich gelblich. Die farblose Lösung giebt mit Hydriumsalzen Hydriumsulfür ohne milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel; die gelbe Lösung trübt sich regelmässig.

Wird das Kaliumsulfat mit einem grossen Ueberschuss von Kohle geglüht (2 Theile Salz auf 1 Theil Kienruss), so entsteht auch hier ein Pyrophor. (Siehe Natriumpyrophor).

Wie die entsprechende Natriumverbindung, so wird auch diese Lösung durch Einwirkung von Hydriumsulfür auf Kaliumhydrat erhalten.

Kaliumsulfhydrat: K H, S; Schwefelwasserstoffschwefelkalium: [*K S, H S*]. Es entsteht unter Feuererscheinung, wenn Kalium in überschüssigem Hydriumsulfür erhitzt wird: K u. $H_2 S$ giebt H u. K H, S. — Die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch, löst sich unter Erwärmung in Wasser, entwickelt mit Hydriumsalzen Hydriumsulfür: K H, S u. H Cl geben K Cl u. $H_2 S$. — Dieselbe Lösung wird durch Einwirkung von Hydriumsulfür auf Kaliumhydratlösung erhalten: K H, O u. $H_2 S$ geben $H_2 O$ u. K H, S. — An der Luft geht die Lösung unter gleichzeitiger Aufnahme von Oxygen und Carbondioxyd in Kaliumsulfosulfat und Kaliumcarbonat über.

Kaliummonosulfid: K S; zweifach Schwefelkalium: [$K S_2$]. Wird durch Glühen von Kalium-Hydriumsulfat mit Kohle erhalten: 2 K H, S O_4 u. 7 C geben $H_2 O$ u. 7 C O u. 2 K S. Die Lösung oxydirt sich an der Luft und geht in Kaliumsulfosulfat über: 2 K S u. 3 O geben $K_2 S (S O_3)$.

Fernere Verbindungen des Kaliums mit Schwefel sind: $K_2 S_3$ und: $K S_2$. Sie sind in Wasser löslich; werden aber an der Luft unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

Die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums: $K_2 S_5$ kann, wie die entsprechende Natriumverbindung, als ein Kaliumsulfat betrachtet werden, in welchem statt der 4 Mgte. Oxygen 4 Mgte. Schwefel enthalten sind: $K_2 S (S)_4 \doteqdot K_2 S O_4$.

Die Verbindungen des Kaliums mit Selen und Tellur sind die Analoga der entprechenden Natriumverbindungen.

C. Verhalten des Kaliums gegen die elektronegativen Triode.

Das Kalium verhält sich gegen die Triode genau wie das Natrium.

a. Monodiodsalze.

α. Mit Chlor.

Kaliumchlorot: K Cl O; unterchlorigsaures Kali: [*K O, Cl O*]. Wird Chlor in wässrige Lösung von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat geleitet, so entsteht die dem Natriumchlorot entsprechende Verbindung. Das Salz ist nur in wässriger Lösung bekannt. Die Lösung führt nach ihrem Entdecker den Namen Javelle'sche Lauge oder *Eau de Javelle*. Sie hat dieselben Eigenschaften, wie die Natriumverbindung.

Kaliumchlorit: K Cl O_2; chlorigsaures Kali: [*K O, Cl O_3*] gleicht ganz dem Natriumsalz.

Kaliumchlorat: K Cl O_3; chlorsaures Kali: [*K O, Cl O_5*]. — Das wichtigste der hierher gehörigen Salze. — Zur Darstellung leitet man in eine concentrirte Kalilösung unter Erwärmen so lange Chlorgas, bis keine weitere Absorption desselben erfolgt. — In Betreff des Nähern über diesen Process vgl. das über die Entstehung des Natriumchlorats Seite 112 und 113 Gesagte. — Zur Darstellung des Salzes leitet man in eine concentrirte Kaliumhydratlösung gewaschenes Chlorgas. Zunächst bildet sich Kaliumchlorot, welches aber durch die Reactionswärme nach und nach in Chlorat übergeht. Dieses ist in Wasser schwer löslich, und bald beginnt dasselbe sich in schönen Krystallblättchen auszuscheiden. — Aus diesem Grunde lässt man das Chlor nicht durch eine enge Röhre in die Kalilösung eintreten, denn diese würde sich bald verstopfen, sondern man setzt mittels eines Korkes an die Gasleitungsröhre eine weitere Röhre an, wie diess Figur 147 zeigt. Zuletzt wird die Flüssigkeit sammt den Krystallen zur Ueberführung des noch vorhandenen Chlorots in Chlorat erhitzt. Beim Erkalten schiesst dann das Chlorat in schönen Krystallen an.



Fig. 147.

Eigenschaften. **Eigenschaften.** Stark glänzende durchsichtige Krystalle; luftbeständig, schmeckt kühlend. Schmilzt beim Erhitzen und entwickelt schon unter der Glühhitze Oxygengas, indem es in Kaliumchlorür und Kaliumchloret zerfällt: 2 K Cl O_3 geben K Cl u. K Cl O_4 u. 2 O. In noch grösserer Hitze hinterbleibt aber reines Kaliumchlorür. (Dem sich hier entwickelnden Oxygen ist eine Spur Chlorgas, dem zurückbleibenden Kaliumchlorür dagegen eine geringe Menge Kaliumoxyd beigemengt). — Wird das Kaliumchlorat mit manchen Körpern, z. B. Kupferoxür oder Manganmonoxyd, gemengt erhitzt, so beginnt die Zersetzung des Chlorats schon bei viel niedrerer Temperatur. Das Kupferoxür und Manganoxyd scheinen dabei gar keine Veränderung zu erleiden. Man sagt, sie

wirken durch ihren Contact und nennt eine solche Wirkung Contactwirkung.

An oxydirbare Stoffe giebt das Salz leicht Oxygen ab; werden dieselben damit erhitzt, so findet die Zersetzung unter Explosion statt; schon die durch einen Schlag oder durch Reiben erzeugte Hitze ist hinreichend, das Gemenge zum Explodiren zu bringen.

Zersetzung durch Schlag. Man mengt etwas feingepulvertes Kaliumchlorat mit feingepulvertem Schwefel (die Mengung darf nicht in einer Reibschale mittels des Pistills, sondern nur mittels der Finger bewerkstelligt werden) und wickelt eine kleine Messerspitze voll einfach in dünnes Papier ein. Legt man dieses nun auf eine harte Unterlage, Amboss, und schlägt kräftig mit einem Hammer darauf, so explodirt das Gemenge mit starkem Knall. Die Explosion ist noch stärker, wenn statt Schwefel Phosphor genommen wird; allein da hierbei stets ein Theil des Phosphors brennend umhergeschleudert wird, so kann diess üble Zufälle nach sich ziehen.

b. Zersetzung durch Reiben. Man giebt in eine möglichst geräumige Reibschale mit rauher inneren Oberfläche einige Federmesserspitzen voll Kaliumchlorat und eine Federmesserspitze voll Schwefelpulver, und reibt nun mit dem Pistill kräftig auf dem Boden derselben, wodurch dann eine Reihe kleiner Explosionen entstehen. In dieser Weise angestellt ist der Versuch völlig gefahrlos; denn das Kaliumchlorat so wie der Schwefel ist so zertheilt, dass sich die Explosion nicht durch die ganze Masse fortpflanzen kann. Würde man etwas mehr von dem Gemenge in der Schale haben, so wäre der Versuch im höchsten Grade gefährlich, da sich die Explosion durch die ganze Masse fortpflanzen würde, was eine Zertrümmerung der Reibschale und dadurch gefährliche Verletzungen zur Folge haben kann.

c. Ein explosives Gemenge braucht bekanntlich nur an einem Punkte zur chemischen Reaction veranlasst zu werden, die Hitze, welche in diesem Punkte frei wird, ist dann hinreichend, um die Zersetzung auch in den Nachbarstellen einzuleiten, wodurch sich die Reaction von dem ersten Punkte der Zersetzung aus durch die ganze Masse fortpflanzt. Dieser Vorgang lässt sich recht gut durch folgenden Versuch darthun. — Man mengt ungefähr gleiche Theile gepulvertes Kaliumchlorat und gepulverten Zucker mit den Händen (durchaus nicht in einer Reibschale mit dem Pistill) gut untereinander und vertheilt das Gemenge dann auf einer steinernen Unterlage in einen langen geschlängelten Streifen. Leitet man nun an dem einen Ende durch einen brennenden Körper, oder dadurch, dass man mittels eines Glasstabs einen Tropfen rauchende Schwefelsäure darauf fallen lässt, die Reaction ein, so pflanzt sich die Verbrennung ziemlich rasch bis zum andern Ende fort. Durch das Oxygen des Kaliumchlorats verbrennt der Zucker mit glänzend weissem Lichte. Es entsteht Kaliumchlorür, Wasser und Carbondioxyd.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass, wenn man es mit einem Gemenge von Kaliumchlorat und oxydirbaren Körpern zu thun hat, die grösste Vorsicht nöthig ist. (In reinem Zustand oder gemengt mit nicht höher oxydirbaren Stoffen ist das Kaliumchlorat natürlicherweise ein völlig gefahrloser Körper).

Streut man etwas Kaliumchlorat auf glühende Kohlen, so entsteht eine sehr lebhafte Verbrennung. Dasselbe ist der Fall, wenn man in geschmolzenes Kaliumchlorat einen Span eintaucht, wobei sich letzteres augenblicklich entflammt.

Man hat versucht, ein Gemenge aus Kaliumchlorat, Kohle und Schwefel als Schiesspulver anzuwenden; allein dasselbe explodirt so heftig, dass die Gewehr- und Kanonenläufe dadurch zersprengt werden.

Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. 1 Gwth. braucht zu seiner Lösung bei 0° 30 Gwthe., bei 15° 16 Gwthe. und bei 100° 2 Gwthe. Wasser zur Lösung.

In Weingeist ist es noch weniger löslich als in Wasser.

Das Verhalten des Kaliumchlorats zum Hydriumsulfat ist schon Seite 119 unter Chlordioxyd besprochen worden. Mit Hydriumchlorür entwickelt es Chlor. Wegen dieser Eigenschaft wird das Salz in den Laboratorien sehr häufig angewandt, wenn höher oxydirt oder chlorirt werden soll, und es hat also ausser als Material zur Darstellung des Oxygens auch in dieser Beziehung hohes Interesse. — In der Feuerwerkerei spielt es eine Hauptrolle.

Mischungsgewichtsbestimmung des Kaliums, Chlors, Silbers und Natriums.

1. Eine abgewogene Menge Kaliumchlorat wurde durch Hydriumchlorür in Kaliumchlorür übergeführt, die Lösung desselben eingedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Aus 100 Gwthn. des Kaliumchlorats wurden 60,823 Kaliumchlorür erhalten. 100 Gwthe. Kaliumchlorat bestehen daher aus 60,823 Gwthn. Kaliumchlorür und 39,177 Gwthn. Oxygen. — Aus diesem Resultat lässt sich das Mischungsgewicht des Kaliumchlorürs auf folgende Weise berechnen. Die Formel des Kaliumchlorats ist: $K\,Cl\,O_3$; es ist also in ihm mit 3 Mgtn. (48 Gwthn.) Oxygen 1 Mgt. Kaliumchlorür verbunden. Da mit 39,177 Gwthn. Oxygen 60,823 Gwthe. Kaliumchlorür verbunden sind, so sind mit 48 Gwthn. Oxygen : $\frac{60,823}{39,177} . 48 = 74,522$ Gewichtstheile Kaliumchlorür verbunden und 74,522 wäre demnach das Mischungsgewicht des Kaliumchlorürs.

2. Zur Ausfällung von 100 Gwthn. (durch Salpetersäure gelösten) Silbers sind 69,062 Gwthe. Kaliumchlorür nothwendig, und da die Ausfällung nach folgendem Schema: $Ag\,N\,O_3$ u. $K\,Cl$ giebt $K\,N\,O_3$ u. $Ag\,Cl$ vor sich geht, so werden durch 1 Mgt. Kaliumchlorür (welches oben als 74,522 gefunden wurde): $\frac{100}{69,062} . 74,522 = 107,9$ Gwthe. Silber abgeschieden. Die Zahl 107,9, wofür wir jedoch 108 setzen, ist daher als das Mischungsgewicht des Silbers zu betrachten.

3. Bei der Bestimmung der Menge des Silberchlorürs, welche auf 100 Gwthe. Silber erhalten werden, fand man 132,84 Gwthe. Daraus berechnet sich das Mischungsgewicht des Silberchlorürs auf folgende Weise. Da aus 100 Gwthn. Silber 132,84 Gwthe. Silberchlorür erhalten werden, so würden aus 1 Mgt. Silber (welches oben als 108 festgesetzt wurde) : $\frac{132,84}{100} . 108 = 143,46$ Gwthe. Silberchlorür erhalten, d. h. das Mischungsgewicht des Silberchlorürs, $Ag\,Cl$, wäre 143,46. Da nun im Silberchlorür auf 1 Mgt. Silber 1 Mgt. Chlor enthalten ist, so ist das Mischungsgewicht des Chlors: $143,46 - 108 = 35,46$, für welche Zahl wir jedoch 35,5 setzen.

Da nach 1) das Mischungsgewicht des Kaliumchlorürs als 74,522 festgestellt wurde und dasselbe auf 1 Mgt. Chlor 1 Mgt. Kalium enthält, so ist das

Mischungsgewicht des Kaliums 74,522 — 35,5 = 39,022, für welche Zahl jedoch geradeauf 39 zu setzen ist.

Es ist daher das Mischungsgewicht des	Kaliums	K	=	39
,, ,, ,,	Chlors	Cl	=	35,5
,, ,, ,,	Silbers	Ag	=	108
,, ,, ,,	Kaliumchlorürs	K Cl	=	74,5
,, ,, ,,	Silberchlorürs	Ag Cl	=	143,5
,, ,, ,,	Kaliumchlorats	K Cl O_3	=	222,5

Nachdem nun das Mischungsgewicht des Silbers zu 108, das des Chlors zu 35,5 festgestellt ist, lässt sich das Mischungsgewicht des Natriums auf dieselbe Weise bestimmen. Man fand, dass wenn man 100 Gwthe. Silber durch Salpetersäure in Silbernitrat überführt, zur vollständigen Ausfällung des Silbers aus der dadurch erhaltenen Lösung 54,138 Gwthe. Natriumchlorür nothwendig sind. Zur Ausfällung von 1 Mgt. (108 Gwthe.) Silber würden daher $\frac{45,138}{100} \cdot 108 = 58,46$ Gwthe. Natriumchlorür nothwendig sein und 58,46 wäre demnach das Mischungsgewicht des Natriumchlorürs.

Da in 1 Mgt. Natriumchlorür: Na Cl, mit 1 Mgt. Natrium 1 Mgt. Chlor verbunden und da wir oben das Mischungsgewicht des Chlors als 35,5 fanden, so ist das Mischungsgewicht des Natriums: 58,469 — 35,5 = 22,969, für welche Zahl wir jedoch 23 setzen.

Das Mischungsgewicht des Natriumchlorürs: Na Cl ist demnach: 23 + 35,5 = 58,5.

Wir haben in Obigem schon einige Beispiele gegeben, wie sich aus den chemischen Formeln der Verbindungen und aus dem Schema, nach welchem die Processe verlaufen, die Gewichtsmengen berechnen lassen, welche von jedem einzelnen Stoff an der Reaction Theil nehmen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, wie viel von jedem einzelnen Stoff nöthig ist, um eine verlangte Gewichtsmenge einer Verbindung, eines Salzes etc. darzustellen. Zur weitern Einsicht in diese Verhältnisse möge die Beantwortung folgender zwei Fragen dienen:

1) Wie viel Kaliumchlorat und Kaliumchlorür wird man durch die Einwirkung von Chlor auf 100 Grm. Kaliumhydrat erhalten? und wie viel Natriumchlorür, Hydriumsulfat und Manganmonoxyd ist zur Darstellung der zur Ueberführung des Kaliumhydrats in Chlorat und Chlorür nöthigen Menge Chlor erforderlich?

2) Wie viel Kaliumhydrat ist nothwendig, wenn 500 Grm. Kaliumchlorat dargestellt werden sollen? und wie viel braucht man Natriumchlorür, Hydriumsulfat und Manganmonoxyd, um jene Quantität Kaliumhydrat in Chlorat und Chlorür überzuführen?

Das Schema, nach welchem die Bildung des Kaliumchlorats aus dem Kaliumhydrat vor sich geht, ist natürlich demjenigen ganz ähnlich, welches die Entstehung des Natriumchlorats aus dem Natriumhydrat veranschaulicht, und welches wir oben Seite 113 ausführlich entwickelt haben.

Aus jenem Schema folgt, dass aus 6 Mgtn. Kaliumhydrat und 6 Mgtn. Chlor 3 Mgte. Wasser, 5 Mgte. Kaliumchlorür und 1 Mgt. Kaliumchlorat erhalten wird: 6 K H, O u. 6 Cl geben 3 H_2 O u. 5 K Cl u. K Cl O_3.

1 Mgt. Hydrium	— H = 1		1 Mgt. Kaliumhydrat	— KH,O = 56	
1 Mgt. Kalium	— K = 39		1 Mgt. Kaliumchlorür	— KCl = 74,5	
1 Mgt. Natrium	— Na = 23		1 Mgt. Natriumchlorür	— $NaCl$ = 58,5	
1 Mgt. Mangan	— Mn = 27,6		1 Mgt. Manganmonoxyd	— MnO = 43,6	
1 Mgt. Chlor	— Cl = 35,5		1 Mgt. Kaliumchlorat	— $KClO_3$ = 122,5	
1 Mgt. Oxygen	— O = 16		1 Mgt. Hydriumsulfat	— H_2SO_4 = 98	
1 Mgt. Schwefel	— S = 32				

Beantwortung der ersten Frage:

Da man nach obigem Schema von 6 Mgtn. Kaliumhydrat (entsprechend 6.56 Gwthn.) 1 Mgt. Kaliumchlorat (entsprechend 122,5 Gwthn.) erhält, so erhält man von 100 Gwthn. oder Grm. $\frac{122,5}{6.56} \cdot 100 = 36,4$ Grm. Kaliumchlorat.

Ebenso ergiebt sich die Menge des Kaliumchlorürs. Von 6 Mgtn. Kaliumhydrat erhält man 5 Mgte. Kaliumchlorür (entsprechend 5.74,5 Gwthn.), von 100 Gwthn. oder Grm. erhält man daher $\frac{5.74,5}{6.56} \cdot 100 = 110,8$ Grm. Kaliumchlorür.

Da man auf 1 Mgt. Kaliumhydrat 1 Mgt. (entsprechend 35,5 Gwthn. oder Grm.) braucht, so sind zu 100 Gwthn. Kaliumhydrat $\frac{35,5}{56} \cdot 100 = 63,4$ Grm. Chlor nothwendig.

Nun braucht man nach dem Schema: $NaCl$ u. MnO u. H_2SO_4 geben $MnNa, SO_4$ u. H_2O u. Cl zu 1 Mgt. Chlor 1 Mgt. Natriumchlorür, entsprechend 58,5 Gwthn.), 1 Mgt. Manganmonoxyd (entsprechend 43,6 Gwthn.) und 1 Mgt. Hydriumsulfat (entsprechend 98 Gwthn.); zu 63,4 Grm. Chlor braucht man daher $\frac{58,5}{35,5} \cdot 63,4 = 104,5$ Grm. Natriumchlorür; $\frac{43,6}{35,5} \cdot 63,4 = 77,86$ Grm. Manganmonoxyd und $\frac{98}{35,5} \cdot 63,4 = 175,02$ Grm. Hydriumsulfat.

Aus 100 Grm. Kaliumhydrat erhält man daher 36,4 Grm. Kaliumchlorat und 110,8 Grm. Kaliumchlorür, und zu der dazu nothwendigen Menge Chlor sind 104,5 Grm. Natriumchlorür, 77,86 Grm. Manganmonoxyd und 175,02 Grm. Hydriumsulfat erforderlich.

Beantwortung der zweiten Frage:

Um 1 Mgt. Kaliumchlorat (entsprechend 122,5 Gwthn.) darzustellen, braucht man 6 Mgte. Kaliumhydrat (entsprechend 6.56 Gwthn.); zu 500 Grm. Kaliumchlorat sind folglich: $\frac{6.56}{122,5} \cdot 500 = 1371,4$ Grm. Kaliumhydrat nothwendig. Um 1 Mgt. Kaliumhydrat in Chlorat und Chlorür überzuführen, ist 1 Mgt. Chlor nothwendig, folglich braucht man zu 1371,4 Grm. Kaliumhydrat $\frac{35,5}{56} \cdot 1371,4 = 869,3$ Grm. Chlor.

Da man zu 1 Mgt. Chlor 1 Mgt. Natriumchlorür, 1 Mgt. Manganmonoxyd und 1 Mgt. Hydriumsulfat braucht, so braucht man zu 869,3 Grm. Chlor $\frac{58,5}{35,5} \cdot 869,3 = 1432,53$ Grm. Natriumchlorür; $\frac{43,6}{35,5} \cdot 869,3 = 1067,6$ Grm. Manganmonoxyd und $\frac{98}{35,5} \cdot 869,3 = 2399,75$ Grm. Hydriumsulfat.

Zur Darstellung von 500 Grm. Kaliumchlorat hätte man daher 1371,4 Grm. Kaliumhydrat und zu dem dazu erforderlichen Chlor 1432,53 Grm. Natriumchlorür, 1067,6 Grm. Manganmonoxyd und 2399,75 Grm. Hydriumsulfat anzuwenden.

Kaliumchloret: $KClO_4$; überchlorsaures Kali: $[KO, ClO_7]$. Dieses Salz ist von rein theoretischem Interesse; es entsteht, wie schon erwähnt, durch Zersetzung des Kaliumchlorats in nicht zu hoher Hitze: $2KClO_3$ geben KCl u. $KClO_4$ u. $2O$. — Näheres über diesen Process siehe S. 115.

Eigenschaften. Das Salz ist in Wasser noch weniger löslich als das Chlorat (bei 15° sind zur Lösung 65 Gwthe. Wasser erforderlich). Aus der wässrigen Lösung schiessen gerade rhombische Säulen an. Ueber 400° erhitzt beginnt die Zersetzung.

β. Mit Brom.

Kaliumhydrat nimmt Brom unter starker Wärmeentwicklung auf. Es entsteht eine bleichende Flüssigkeit, wahrscheinlich das Analogon des Kaliumchlorots. Die Verbindung geht noch leichter wie das Kaliumchlorot in Kaliumbromür und Kaliumbromat über.

Das Kaliumbromat: KBO_3, entsteht wie das Chlorat. Es gleicht demselben vollständig; bei der Zersetzung durch Hitze wird jedoch nicht das dem Chloret analoge Kaliumbromet erhalten, sondern es spaltet sich einfach in Kaliumbromür und Oxygen.

γ. Mit Iod.

Kaliumiodat: KIO_3. Iod erzeugt mit Kaliumhydrat unter starkem Erhitzen Kaliumiodür und Kaliumiodat. (Es scheint hier nicht zuerst Kaliumiodot zu entstehen). Beim Erhitzen spaltet es sich in Kaliumiodür und Oxygen ohne Kaliumiodet zu bilden. — Es löst sich bei 14° in 13 Gwthn. Wasser. Die Lösung wird durch Hydriumsulfür unter Abscheidung von Schwefel in Kaliumiodür übergeführt.

Das Kaliumiodat kann nach der Seite 127 besprochenen Reaction auch einfach durch Einwirkung von Iod auf Kaliumchlorat erhalten werden.

Ausserdem sind noch Salze bekannt, deren Zusammensetzung durch die Formeln: $KIO_3 + HIO_3$ und $KIO_3 + 2HIO_3$ gegeben ist. — Sie können als Kaliumiodate, in welchen ein Theil des Kaliums durch Hydrium vertreten ist, betrachtet werden. Ihre Formeln wären dann: $(K_{1/2}H_{1/2})IO_4$ und $(K_{1/3}H_{2/3})IO_4$.

An diese Verbindungen schliesst sich folgende, deren empirische Zusammensetzung durch: $K_4I_4Cl_2O_{11}$ gegeben ist, an. Betrachten wir die 2 Mgte. Chlor als Vertreter von 1 Mgt. des diodigen Oxygens, so wird die Formel durch 4 theilbar und geht in: $KI(O_{11/4}(Cl_2)_{1/4})$ oder $KI(O_{11/12}(Cl_2)_{1/12})_3$ über. Die Verbindung lässt sich darnach als ein Iodat ansehen, in welchem $\frac{1}{4}$ Mgt. des diodigen Oxygens durch $\frac{1}{2}$ Mgt. des monodigen Chlors vertreten ist.

Kaliumiodet: KIO_4; überiodsaures Kali: $[KO, IO_7]$. Es entsteht, wenn durch eine mit Kaliumhydrat vermengte Lösung von Kaliumiodat Chlor geleitet wird. Näheres über diesen Process siehe Seite 128. Kleine weisse Krystalle.

b. Didiodsalze.

α. Mit Schwefel.

Kaliumsulfit: $K_2 S O_3$; neutrales schwefligsaures Kali: [$K O, S O_2$].

Kalium-Hydriumsulfit: $K H, S O_3$; saures schwefligsaures Kali: [$K O, 2 S O_2 + H O$]. Beide Salze sind die vollkommensten Analoga der Natriumsulfite.

Kaliumsulfat: $K_2 S O_4$; neutrales schwefelsaures Kali: [$K O, S O_3$]. Wird Kaliumhydrat mit Hydriumsulfat betröpfelt, so zeigt sich im Dunkeln ein Leuchten und es entsteht neben Wasser Kaliumsulfat: 2 KHO u. $H_2 S O_4$ giebt 2 $H_2 O$ u. $K_2 S O_4$. — Uebrigens entsteht es noch auf dieselbe Weise wie das Natriumsulfat, siehe S. 360 und wird bei vielen Processen als Nebenproduct erhalten.

Krystallisirt in farblosen 6seitigen Säulen ohne Krystallwasser. Specifisches Gewicht: 2,66. Schmilzt in der Glühhitze, beim Erkalten krystallinisch erstarrend. In Wasser ziemlich schwer löslich. (1 Gewichtstheil braucht bei 18^0 9 Gwthe. Wasser). — Es kommt in geringer Menge im pflanzlichen und thierischen Organismus vor. In letzterem besonders im Blute und Harn. — Findet bei der Alaun- und Glasfabrikation Anwendung.

Kalium-Hydriumsulfat: $K H, S O_4$; saures schwefelsaures Kali: [$K O, 2 S O_3 + H O$]. Das Salz ist dimorph, es krystallisirt im hexagonalen und monoklinoedrischen System, schmeckt und reagirt sauer; schmilzt bei 200^0. — In anfangender Rothgluth entweicht Wasser mit Hinterlassung von Kaliumdisulfat: $K_2 S_2 O_7$ oder $K_2 S O_4 + S O_3$. In noch stärkerer Hitze spaltet sich diess in Kaliumsulfat und Schwefeltrioxyd, welches gasförmig entweicht. — Wird wie das entsprechende Natriumsalz in der Analyse vielfach benutzt. — Man erhält es durch Zusammenschmelzen von 1 Mgt. Kaliumsulfat mit 1 Mgt. Hydriumsulfat. Ausserdem wird es noch bei manchen Operationen als Nebenproduct gewonnen.

Ausser diesem Salze kennt man noch eines, dessen Zusammensetzung durch die Formel: $K_2 S O_4 + 2 H_2 S O_4$ gegeben ist. Es lässt sich als Hydriumsulfat betrachten, in welchem $\frac{1}{3}$ Mgte. Hydrium durch Kalium vertreten sind. Es erhält demnach die Formel: $(K_{1/3} H_{2/3})_2 S O_4$.

Kalium-Natriumsulfat: $K Na, S O_4$. Wird Kalium- und Natriumsulfat nach Mischungsgewichten zusammengeschmolzen, so resultirt nach dem Erstarren eine glasige amorphe Masse. Aus der siedend heiss gesättigten wässrigen Lösung derselben schiesst beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwicklung das Kalium-Natriumsulfat in Krystallen an. Werden die Krystalle wieder aufgelöst, so zeigen sie beim abermaligen Krystallisiren diese Lichtentwicklung nicht mehr.

Anomale Diodsalze des Kaliums.

Kaliumsulfosulfat: $K_2 S (O_3 S)$; unterschwefligsaures Kali: [$K O, S_2 O_2$]. Entsteht auf dieselbe Weise wie das analoge Natriumsalz

und ist diesem ganz ähnlich, wird aber viel schwieriger in Krystallen erhalten.

Kaliumtetrasulfosulfat: $K_2\ S\ (S)_4$. Analogon des entsprechenden Natriumsalzes. Gewöhnlich Fünffach-Schwefelkalium: [$K\ S_5$] genannt.

Monokaliumsulfosulfat: $K\ S\ (O_3\ S)$. Analogon des entsprechenden Natriumsalzes. Gewöhnlich thetrathionsaures Kali: [$K\ O,\ S_4\ O_5$] genannt.

Monokaliumsulfit: $K\ S\ O_3$. Analogon des entsprechenden Natriumsalzes. Gewöhnlich dithionsaures Kali: [$K\ O,\ S_2\ O_5$] genannt.

Kaliumtrithionat: $K_2\ S_3\ O_6$; trithionsaures Kali: [$K\ O,\ S_3\ O_5$]. Lässt man auf eine Lösung von Kaliumsulfosulfat Schwefeldioxyd einwirken, so entsteht unter Abscheidung von Schwefel ein Salz, dessen Zusammensetzung am einfachsten durch die Formel: $K_2\ S_3\ O_6$ gegeben ist. Die Bildung erfolgt nach folgendem Schema: $2\ K_2\ S\ (O_3\ S)$ u. $3\ S\ O_2$ geben S u. $2\ K_2\ S_3\ O_6$. — Das Salz schiesst aus der wässrigen Lösung in 4seitigen Prismen an. In höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. — Das Kaliumtrithionat enthält die Bestandtheile zu 1 Mgt. Monokaliumsulfosulfat und 1 Mgt. Monokaliumsulfit: $K_2\ S_3\ O_6 \div K\ S\ (O_3\ S) + K\ S\ O_3$ und es könnte deshalb als durch Vereinigung dieser beiden Salze entstanden gedacht werden. Dafür spricht noch, dass das Monokaliumsulfosulfat unter Abgabe von Schwefel sehr leicht in diese Verbindung übergeht: $2\ K\ S\ (O_3\ S)$ geben $K\ S\ O_3 + K\ S\ (O_3\ S)$ u. S. — Nach der Binärtheorie erhält das Salz die Formel: [$K\ O,\ S_3\ O_5$]. Man nimmt in ihm demnach das hypothetische Säureanhydrid: [$S_3\ O_5$] an, und nennt es, nach der Anzahl der in ihm enthaltenen Atome Schwefel, Trithionsäure. Das Kaliumsalz heisst dem entsprechend trithionsaures Kali.

Durch Behandlung der wässrigen Lösung mit Hydriumsilicofluorid kann daraus das Hydriumtrithionat erhalten werden.

Das Natriumtrithionat kann auffallender Weise nicht nach derselben Methode, wie das Kaliumtrithionat gewonnen werden, sondern muss auf Umwegen aus letzterem dargestellt werden. Es ist bis jetzt nur in wässriger Lösung bekannt und ungemein leicht zersetzbar.

β. Mit Selen und Tellur.

Die selen- und tellurhaltigen Didiodsalze des Kaliums sind die vollkommensten Analoga der entsprechenden Natriumverbindungen.

γ. Mit Carbon.

Kaliumcarbonat: $K_2\ C\ O_3$; neutrales kohlensaures Kali: [$K\ O,\ C\ O_2$], Pottasche. — Kann durch directe Vereinigung von Kaliumoxür und Carbondioxyd erhalten werden: $K_2\ O$ u. $C\ O_2$ giebt $K_2\ C\ O_3$. — Weisse amorphe Masse, schmilzt in der Rothglühhitze und verdampft in der Weissgluth. Ist sie mit Kohle gemengt, so findet in der Weissgluth Zersetzung statt; es bildet sich Carbonmonoxyd und Kalium. In Wasser sehr leicht löslich; die Lösung schmeckt und reagirt alkalisch. Aus der concentrirten wässrigen Lösung schiessen rhombische Oktaëder mit 2 Mgtn. Wasser an: $K_2\ C\ O_3 + 2\ H_2\ O$ die an der Luft durch Wasseranziehung sehr schnell zer-

fliessen. Auch das wasserfreie Salz zerfliesst sehr schnell. — In Alkohol ist das Kaliumcarbonat unlöslich.

Durch manche lösliche Oxüre, z. B. Bariumhydrat oder Calciumhydrat wird das in Wasser gelöste Kaliumcarbonat zersetzt, indem sich unlösliches Barium- oder Calciumcarbonat und in Wasser leicht lösliches Kaliumhydrat bildet: K_2CO_3 u. $2\,CaH, O$ geben Ca_2CO_3 u. $2\,KH, O$. (Methode der Darstellung des Kaliumhydrats, siehe oben). Diese Zersetzung findet aber nicht statt, wenn das Kaliumcarbonat in sehr wenig Wasser gelöst ist. Lässt man z. B. umgekehrt auf Calciumcarbonat eine sehr concentrirte Lösung von Kaliumhydrat einwirken, so bildet Kaliumcarbonat und Calciumhydrat: $2\,KH, O$ u. Ca_2CO_3 geben K_2CO_3 u. $2\,CaH, O$. — Man sieht hieraus deutlich den Einfluss der Concentration und der Löslichkeitsverhältnisse auf den Verlauf der chemischen Reactionen.

Das Kaliumcarbonat wird fast ausschliesslich aus den Pflanzenaschen gewonnen. Diese sind ein Gemenge mehrerer Salze, worunter das Kaliumcarbonat das wichtigste ist. Die Asche wird mit Wasser behandelt, ausgelaugt, und die Lauge eingedampft. Das so erhaltene Carbonat ist noch nicht rein, und bildet so die im Handel vorkommende rohe Pottasche. — Löst man diese in wenig Wasser, so bleibt ein Theil der fremden Salze, welche sämmtlich weniger löslich sind, zurück, ein gewisser Antheil derselben geht aber mit in Lösung; wird diese Lösung nun durch Eindampfen concentrirt, so scheiden sich die fremden Salze zuerst aus und bei Wiederholung dieser Operation befindet sich zuletzt in der Mutterlauge reines Kaliumcarbonat.

Das reinste Kaliumcarbonat wird durch Verkohlen von Kaliumtartarat oder Kaliumoxalat erhalten.

Die Pottasche findet in der Technik vielfache Anwendung, darunter ist die zur Glasfabrikation wohl am wichtigsten. Auch in der Seifensiederei findet sie Anwendung. Im Allgemeinen aber wird in neuerer Zeit das Kaliumcarbonat durch das in vieler Beziehung bequemere und billigere Natriumcarbonat immer mehr verdrängt. — In den Laboratorien findet es häufig Anwendung, kann aber auch hier in den meisten Fällen durch das billigere Natriumcarbonat ersetzt werden.

Kalium-Hydriumcarbonat: KH, CO_3; saures kohlensaures Kali: $[KO, 2\,CO_2 + HO]$. Wird wie das entsprechende Natriumsalz erhalten. Aus der wässrigen Lösung schiesst es in grossen luftbeständigen Krystallen an. Sie werden, wie auch die Lösung, beim Erwärmen zersetzt. — 1 Gwth. des Salzes löst sich in 4 Gwthn. Wasser. — Die Lösung schmeckt salzig, durchaus nicht sauer und reagirt schwach alkalisch. — In Alkohol unlöslich.

Kalium-Natriumcarbonat: KNa, CO_3. — Es wird durch Zusammenschmelzen von 1 Mgt. Kaliumcarbonat und 1 Mgt. Natriumcarbonat erhalten.— Das Salz schmilzt viel leichter als die beiden Salze für sich. Wird in der Analyse von Silicaten und ähnlichen Mineralien häufig angewandt.

Kaliumsulfocarbonat: K_2CS_3. Wird wie das entsprechende Natriumsalz erhalten. Aus der wässrigen Lösung schiesst ein gelbes zerfliess-

liches Salz mit Krystallwasser an, welches letztere zwischen 60° und 80° entweicht. Das trockne Salz geht bei Abschluss der Luft erhitzt in ein Gemenge von Kaliumtrisulfid und Kohle über: $K_2 C S_3$ giebt $K_2 S_3$ u. C.

δ. Mit Silicium.

Kaliumsilicat: $K_2 Si O_3$; kieselsaures Kali: [*K O, Si* O_2]. Wird Siliciumdioxyd mit Kaliumcarbonat zusammengeschmolzen, so entweicht auf 1 Mgt. Siliciumdioxyd 1 Mgt. Carbondioxyd. Die erhaltene Verbindung ist an der Luft zerfliesslich, in Wasser leicht löslich und führt gewöhnlich den Namen Kieselfeuchtigkeit. — Mit Hydriumsalzen liefert es die entsprechenden Kaliumsalze und Hydriumsilicat wird es als amorphe gallertartige Masse abgeschieden.

Das Siliciumdioxyd lässt sich mit dem Kaliumcarbonat in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, wodurch glasartige Massen erhalten werden. Die siliciumreichern sind in Wasser fast vollkommen unlöslich und bilden einen Hauptbestandtheil mancher Glasarten. Die siliciumarmen Gläser sind in Wasser löslich. Aus der wässrigen Lösung konnte das Kaliumsilicat noch nicht in Krystallen erhalten werden.

Durch Zusammenschmelzen von 10 Gwthn. Kaliumcarbonat und 15Gwthn. feinem Quarzsand entsteht das sogenannte Kaliwasserglas. Es hat dieselben Eigenschaften wie das Natronwasserglas, und wird auch wie dieses in der Technik verwandt. (In der neuesten Zeit fand es auch in der Wandmalerei Anwendung).

c. Tridiodsalze des Kaliums.

α. Mit Nitrogen.

Kaliumnitrit: $K N O_2$; salpetrigsaures Kali: [*K O, N* O_3]. An der Luft zerfliessliche Krystalle. Im Uebrigen ganz dem entsprechenden Natriumsalz ähnlich, und wird auch genau wie jenes erhalten. — Findet in der Analyse einige Anwendung.

Kaliumnitrat: $K N O_3$; salpetersaures Kali: [*KO,N* O_5], *nitrum depuratum;* gewöhnlich Salpeter genannt. — Die gewöhnliche Krystallform des Kaliumnitrats ist die rhombische Säule. Unter gewissen Umständen krystallisirt es jedoch auch in stumpfen Rhomboëdern, wie das Natriumnitrat. Specifisches Gewicht: 2,058. Schmilzt schon unter der Rothgluth, das geschmolzene Salz erstarrt zu einer krystallinischen Masse. In der Glühhitze wird es unter Oxygenentwicklung zersetzt, indem es zunächst in Kaliumnitrit übergeht; in noch stärkerer Hitze wird auch diess zersetzt mit Hinterlassung eines Gemenges von Kaliumoxür und Kaliumoxyd.

Gläserne und irdene Gefässe werden durch geschmolzenen Salpeter stark angegriffen.

Der Salpeter löst sich in Wasser unter starker Kälteentwicklung auf. Die Lösung hat einen salzig-kühlenden Geschmack. (Bei 0° löst sich 1 Gwth. Salpeter in 13 Gwthn., bei 18° in 3,45 Gwthn. und bei 100° in 0,4 Gwthn. Wasser. Löst man daher 1 Gwth. Salpeter in ungefähr 1½ Gwthn. heissen Wassers

und überlässt die Lösung in einem Kolben oder dergleichen der Ruhe, so schiessen beim Abkühlen Krystalle an. (In dieser Weise ausgeführt, eignet sich die Krystallisation zu einem Collegienversuch).

In der Hitze giebt der Salpeter an oxydirbare Körper leicht Oxygen ab. Schmilzt man z. B. in einem Porzellanschälchen Salpeter und wirft man etwas Schwefel in denselben, so bildet sich unter glänzender Lichtentwicklung Kaliumsulfat und das Nitrogen des Salpeters entweicht als Gas: $2\ K\ N\ O_3$ u. S geben $K_2\ S\ O_4$ u. 2 N. (Der Process ist ganz dem analog, welcher bei der Einwirkung von Hydriumnitrat auf Schwefel stattfindet, nur dass dort, weil die Reaction bei viel niedrerer Temperatur vor sich geht, ein Theil des Oxygens noch mit dem Nitrogen verbunden als Nitrogenmonoxyd entweicht). — Taucht man in den geschmolzenen Salpeter einen Holzspan, so verbrennt derselbe mit grosser Lebhaftigkeit. Wirft man auf den geschmolzenen Salpeter Kohlenstückchen, so ist die Reaction so energisch, dass sie durch das sich entbindende Gas sofort aus dem Gefäss geschleudert werden. — Schön zeigt sich die Verbrennung der Kohle auf Salpeter, wenn man denselben in einem Kölbchen, wie es Figur 148 zeigt, schmilzt, und die Kohlenstückchen (von der Grösse einer Bohne) auf die Oberfläche des geschmolzenen Salpeters wirft. — Die Kohlenstückchen entzünden sich sogleich und hüpfen so lange auf der Oberfläche umher, bis sie endlich ganz verbrannt sind. Im Kölbchen befindet sich dann ein Gemenge von Kaliumcarbonat, Kaliumnitrat und Kaliumnitrit. Aehnlich zeigt sich die Verbrennung von Kohle durch Salpeter, wenn man letzteren auf glühende Kohlen streut. — Wird gepulverter Salpeter mit Schwefel- oder Kohlenpulver gemengt, so entstehen ähnliche explosive Gemenge, wie sie beim Natriumnitrat oder Kaliumchlorat schon besprochen wurden.

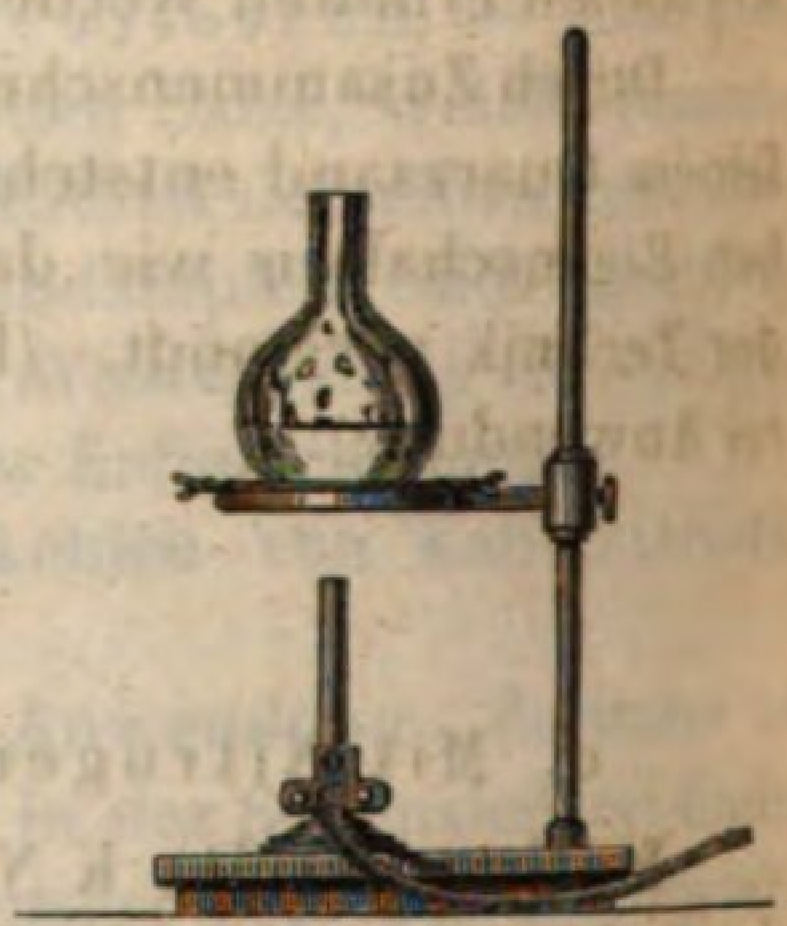


Fig. 148.

Das gewöhnliche Schiesspulver ist ein Gemenge aus ungefähr 2 Mgtn. Salpeter, 1 Mgt. Schwefel und 3 Mgtn. Kohle. Die Zersetzung desselben bei der Explosion lässt sich im Allgemeinen durch folgendes Schema veranschaulichen: $2\ K\ N\ O_3$ u. S u. 3 C geben N u. $3\ C\ O_2$ u. $K_2\ S$. Das dabei auftretende Kaliumsulfür ist bei der Reactionshitze ebenfalls gasförmig, und eben auf dieser Eigenschaft des Gemenges, durch die Explosion plötzlich in gasförmige Verbindungen überzugehen, beruht die Anwendung des Pulvers zum Schiessen und Sprengen. — Die verschiedenen Arten von Pulver variiren jedoch in dem Verhältniss zwischen Kohle, Schwefel und Salpeter nicht unerheblich.

Andere explosive Gemenge, worin der Salpeter die Hauptrolle spielt, sind noch das sogenannte Knallpulver und der Beaumé'sche Schnellfluss. — Das Knallpulver ist ein Gemenge aus 3 Gwthn. Salpeter, 2 Gwthn. Pottasche und 1 Gwth. Schwefel, welche Stoffe als ganz trockne Pulver mit einander gemengt werden. Wird diese Masse langsam erhitzt, so explodirt sie, nachdem der Schwefel geschmolzen und die Temperatur bis auf ungefähr 160° gestiegen ist, mit einem starken Knall. Man erhitzt das Pulver in einem

eisernen Löffel über der gewöhnlichen Spirituslampe. Die explodirende Masse wird umhergeschleudert, aber übrigens ist der Versuch ganz gefahrlos. — Der Schnellfluss ist ein Gemenge von 3 Gwthn. Salpeter, 1 Gwth. Schwefel und 1 Gwth. Sägespäne. Entzündet man ein solches Gemenge, so ist die dabei entwickelte Hitze so intensiv, dass kleine Silbermünzen dadurch fast augenblicklich in Fluss versetzt werden können. (Man nimmt das Schmelzen der Münzen gewöhnlich in einer Wallnussschale vor).

Der Salpeter bildet sich in mehreren Ländern, besonders in Ostindien, Aegypten, auch Ungarn, in den obern Schichten des Bodens und zeigt sich dort nach längerer Trockne als weisse, salzige Auswitterung. Die mit Salpeter gemengten Erdschichten werden gesammelt, mit Wasser ausgelaugt und die erhaltenen Laugen in der Regel durch freiwillige Verdunstung zur Krystallisation gebracht. Das so erhaltene Salz kommt als indischer Rohsalpeter in den Handel. Der Salpeter bildet sich durch die Wechselwirkung der in Verwesung begriffenen nitrogenhaltigen organischen Ueberreste und der im Boden enthaltenen Kaliumsalze.

In den sogenannten Salpeterplantagen werden die Bedingungen, unter welchen sich der Salpeter in jenen Ländern erzeugt, künstlich hervorgerufen. Man mengt Erde mit nitrogenhaltigen Stoffen, Jauche, Mist, thierischen Abfällen aller Art und feingepulvertem Kalkstein oder wohl auch Pottasche, formt daraus lockere schmale Wände und setzt dieselben jahrelang bei zeitweisem Anfeuchten dem Einfluss der Atmosphäre aus, wo sich dann auch hier Kalium- oder Calciumnitrat bildet. * Die Masse wird ausgelaugt und das Calciumnitrat durch Pottaschelösung in Kaliumnitrat übergeführt. Durch Abdampfen der Laugen wird der rohe Salpeter erhalten.

Der rohe Salpeter wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Man löst ihn zu dem Ende in möglichst wenig heissem Wasser, filtrirt und lässt erkalten. So wie die Krystallisation beginnt, wird in der Lösung stark gerührt und das Rühren so lange fortgesetzt, als sich noch Salpeter ausscheidet. Durch dieses Rühren wird die Bildung von grossen Krystallen, welche immer viel Mutterlauge einschliessen, verhindert, und der Salpeter scheidet sich als krystallinisches Pulver, Krystallmehl aus (gestörte Krystallisation). Das so erhaltene Krystallmehl wird dann mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter übergossen, um die zwischen den Krystallen hängende Mutterlauge zu verdrängen, worauf der Salpeter durch abermaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten wird.

In neuerer Zeit wird, wie oben schon erwähnt, ein grosser Theil des Kaliumnitrats durch Umsetzung von Natriumnitrat mit gewissen Kaliumsalzen erhalten.

Anwendung. Der Salpeter wird besonders zur Fabrikation von Schiesspulver in grosser Menge verbraucht. Früher war er auch ausschliesslich das Material zur Darstellung der Salpetersäure. In dieser Beziehung ist er jedoch gegenwärtig fast völlig durch den viel billigeren Chilisalpeter verdrängt. Ausserdem findet aber der Salpeter sowohl in der Technik, wie in den Labo-

* An manchen Wänden wittert ebenfalls Calciumnitrat aus (Mauersalpeter).

ratorien noch die mannigfachste Anwendung und ist auch als Arzneimittel von Wichtigkeit.

β. Mit Phosphor.

Kaliumphosphot: K_3PO_2; unterphosphorigsaures Kali: [$3 KO, PO$]. Kaliumphosphit: K_3PO_3; phosphorigsaures Kali: [$3 KO, PO_3$]. Beide Salze gleichen den entsprechenden Natriumverbindungen in jeder Beziehung.

Monokaliumphosphat; KPO_3; metaphosphorsaures Kali: [KO, PO_5]. Das Salz entsteht durch Vermischen von Kaliumhydratlösung mit Monohydriumphosphat: KH, O u. HPO_3 giebt H_2O u. KPO_3. Nicht krystallisirbar; die wässrige Lösung geht besonders beim Kochen unter Aufnahme von 1 Mgt. Wasser in Kalium-Dihydriumphosphat über: KPO_3 u. H_2O giebt KH_2PO_4. — Auch von diesem Phosphat sind, wie vom Natriumphosphat, mehrere Modificationen bekannt.

Trikaliumphosphat: K_3PO_4; dreibasisches oder drittelphosphorsaures Kali: [$3 KO, PO_5$]. Bildet sich beim Vermischen von 1 Mgt. Trihydriumphosphat mit 3 Mgtn. Kaliumhydrat: $3 KH, O$ u. H_3PO_4 geben $3 H_2O$ u. K_3PO_4; oder durch Vermischen der Lösung von 1 Mgt. Dikalium-Hydriumphosphat mit 1 Mgt. Kaliumhydrat: K_2HPO_4 u. KH, O giebt H_2O u. K_3PO_4; oder durch Zusammenschmelzen von 1 Mgt. Phosphorpentoxyd mit 3 Mgtn. Kaliumcarbonat: P_2O_5 u. $3 K_2CO_3$ geb. $3 CO_2$ u. $2 K_3PO_4$. — In Wasser leicht löslich, daraus in kleinen nadelförmigen Krystallen anschiessend.

Dikalium-Hydriumhposphat; K_2H, PO_4; halbphosphorsaures oder neutrales auch gewöhnliches phosphorsaures Kali: [$2 KO, PO_5 + HO$] genannt. Es entsteht, wenn zu einer Lösung von Trihydriumphosphat so viel einer Lösung von Kaliumhydrat- oder Carbonat gesetzt wird, dass auf 1 Mgt. Hydriumphospat 2 Mgte. Kalium kommen. Es ist schwierig krystallisirbar; ausserdem aber das vollkommene Analogon des Dinatrium Hydriumphosphats: Na_2H, PO_4.

Wird das Dikaliumhydriumphosphat geglüht, so spaltet es sich in Wasser und in Tetrakaliumphosphat: $K_4P_2O_7$, welches ebenfalls das vollkommene Analogon des entsprechenden Natriumphosphats ist.

Kalium-Dihydriumphosphat; KH_2PO_4; saures phosphorsaures Kali: [$KO, PO_5 + 2 HO$]. Wird wie das entsprechende Natriumsalz erhalten. — Aus der wässrigen Lösung schiessen Krystalle an, welche ohne Zersetzung zu erleiden bis 204° erhitzt werden können. Bei stärkerem Erhitzen spalten sie sich in Wasser und Monokaliumphospat: KH_2PO_4 giebt H_2O u. KPO_3. Dieses Phosphat hat mit obigem gleiche Zusammensetzung ist aber nur in heissem Wasser löslich und scheidet sich daraus in körnigen Krystallen ab.

Die Kaliumsulfophosphate sind noch nicht näher untersucht.

γ. Mit Arsen.

Kaliumarsenit: K As O_2; einfach arsenigsaures Kali: [*K O*, *As* O_3]. Arsentrioxyd giebt mit Kaliumhydrat ein in Wasser lösliches Arsenit; dasselbe entsteht auch unter Entwicklung von Carbondioxyd, wenn Arsentrioxyd mit einer kochenden Lösung von Kaliumcarbonat behandelt wird. — Es ist in Wasser leicht, in Weingeist nur wenig löslich.

Kaliumarsenat: K As O_3; einfach arsensaures Kali: [*KO*, *As* O_5]. Man mengt gleiche Theile Arsentrioxyd und Kaliumnitrat und lässt das Gemenge verpuffen. Aus der wässrigen Lösung des Rückstandes kann das Salz in Krystallen erhalten werden.

Trikaliumarsenat: K_3 As O_4; dreibasisches oder drittelarsensaures Kali: [3 *K O*, *As* O_5]. Das Salz wird durch Versetzen von Trihydriumarsenat mit überschüssigem wässrigen Kaliumhydrat erhalten. Aus der Lösung schiesst das Salz in kleinen zerfliesslichen Krystallen an.

Dikalium-Hydriumarsenat: K_2H, As O_4. Nicht krystallisirbar; ausserdem das Analogon des Dinatrium-Hydriumarsenats.

Kalium-Dihydriumarsenat: K H_2As O_4; saures arsensaures Kali: [*K O*, *As* O_5 + 2 *H O*]. Wird durch Versetzen einer Lösung von Trihydriumarsenat mit 1 Mgt. Kaliumhydrat oder ½ Mgt. Kaliumcarbonat erhalten: H_3As O_4 u. K H O giebt H_2O u. K H_2As O_4. — Das Salz krystallisirt mit denselben Winkeln, wie das analoge Kalium-Dihydriumphosphat.

Kaliumsulfarsenit: K As S_2; Dreifach-schwefelarsenkalium: [*KS*, *As* S_3]. Wird Arsentrisulfid mit wässrigem Kaliumsulfhydrat behandelt, so entsteht dieses Salz: 2 K H, S u. $As_2 S_3$ geb. H_2S u. 2 K As S_2. Dasselbe Salz entsteht auch neben Kaliumarsenit beim Behandeln von Arsentrisulfid mit einer Lösung von Kaliumhydrat: 2 $As_2 S_3$ u. 4 K H, O geb. 2 H_2O u. K As O_2 u. 3 K As S_2. Die Lösung des Salzes zersetzt sich schon beim Abdampfen. Ausserdem sind noch Salze, welchen die Formeln: K_3AsS_3 und $K_4 As_2 S_5$ entsprechen, dargestellt worden.

Trikaliumsulfarsenat: K_3As S_4. — Es wird wie das entsprechende Natriumsalz erhalten und ist diesem ganz ähnlich.

δ. Mit Antimon.

Antimontrioxyd giebt mit wässrigem Kaliumhydrat in Wasser lösliche Verbindungen, die Antimonite. Nähere Angaben fehlen.

Monokaliumantimonat: K Sb O_3 + 2½ H_2O (?); neutrales antimonsaures Kali: [*K O*, *Sb* O_5 + 5 *H O*]. Es wird erhalten, wenn 1 Gwth. gepulvertes Antimon mit 4 Gwthn. Salpeter zusammengeschmolzen, die erhaltene weisse Masse mit kaltem Wasser ausgewaschen (um überschüssigen Salpeter und Kaliumnitrit zu entfernen) und dann 1 bis 2 Stunden mit einer grössern Wassermenge gekocht wird. — Dabei löst sich bis auf etwas Dikaliumantimonat fast alles auf. Wird die Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft, so scheiden sich nach und nach Krystallkörner aus,

welchen obige Formel entspricht.* — Wird die Lösung aber ohne Weiteres bis zur Trockne verdampft, so hinterbleibt das Salz als eine gummiartige Masse. Beim Erhitzen entweicht Wasser mit Hinterlassung von wasserfreiem Kaliumantimonat.

Aus der wässrigen Lösung, besonders wenn sie verdünnt ist, scheidet sich nach und nach unlösliches Dikaliumantimonat ab und in Lösung befindet sich Kaliumhydrat: 4 $K\,Sb\,O_3$ u. H_2O giebt 2 $K\,H$, O u. $K_2\,Sb_4\,O_{11}$. Schneller geht diese Zersetzung unter dem Einfluss des Carbondioxyds der Luft vor sich. In der Lösung befindet sich dann Kaliumcarbonat.

Dikaliumantimonat: $K_2Sb_4O_{11}$; saures antimonsaures Kali: [*K O*, 2 *Sb* O_5]. Es hinterbleibt beim Auskochen des mit Salpeter geschmolzenen Antimons mit Wasser, als weisser krystallinischer in Wasser ganz unlöslicher Rückstand. Lässt man auf die wässrige Lösung des Kaliumantimonats Carbondioxyd einwirken, so scheidet sich unter Bildung von Kaliumcarbonat unlösliches Dikaliumantimonat aus. — Das Dikaliumantimonat kann in mancher Beziehung als Analogon des Dinatriumborats betrachtet werden, besonders wenn man die Entstehung beider Salze durch Einfluss des Carbondioxyds in's Auge fasst: 4 $K\,Sb\,O_3$ u. $C\,O_2$ geben $K_2\,Sb_4\,O_{11}$ u. $K_2\,C\,O_3$; 4 $Na\,B\,O_2$ u. $C\,O_2$ geben $K_2B_4O_7$ u. $K_2C\,O_3$.

Tetrakaliumantimonat: $K_4Sb_2O_7$; neutrales metantimonsaures Kali: [2 *K O*, *Sb* O_5]. Es entsteht beim Schmelzen von Antimonpentoxyd oder von Kaliumantimonat mit einem Ueberschuss von Kaliumhydrat. — Die geschmolzene Masse wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung im Vacuum verdunstet. Es bilden sich hierbei kleine, zerfliessliche Krystalle, welche durch Wasser in Kaliumhydrat und weniger lösliches Dikalium-Dihydriumantimonat übergehen.

Dikalium-Dihydriumantimonat; $K_2H_2Sb_2O_7 + 6\ H_2O$; saures antimonsaures Kali: [*K O*, *H O*, *Sb* O_5 + 6 *H O*]. Man dampft eine Lösung von Monokaliumantimonat ($K\,Sb\,O_3$) unter Zugabe von festem Kaliumhydrat so weit ein, bis eine herausgenommene Probe sogleich krystallinisch erstarrt. Man lässt nun erkalten und trocknet die sich ausscheidende krystallinische Masse auf porösen Thonplatten. Die Masse ist sehr wahrscheinlich ein Gemenge von Tetrakaliumantimonat und Trikaliumantimonat: $K_4\,Sb_2\,O_7$ u. $K_3\,Sb\,O_4$. Durch Behandeln mit wenig kaltem Wasser bildet sich Kaliumhydrat und Dikalium-Dihydriumantimonat, welches als weisses krystallinisches Pulver zurückbleibt: $K_4\,Sb_2\,O_7$ u. $2\,H_2O$ geben $2\,K\,H$, O u. $K_2\,H_2$, $Sb_2\,O_7$.

Das Dikalium-Dihydriumantimonat ist in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich; leichter und in grosser Menge löst es sich in Wasser von 40° bis 50°. Beim Kochen und selbst beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur geht das Salz unter Austreten von Wasser in das Monokaliumantimonat über: $K_2H_2\,Sb_2\,O_7$ giebt 2 $K\,Sb\,O_3$ u. $H_2\,O$.

Die Lösung des Dikalium-Dihydriumantimonats erzeugt in Lösungen der Natriumsalze, wenn diese nicht zu verdünnt ist, krystallinische Niederschläge

* Das Salz kann ebensogut als ein Tetrantimonat der Formel: $K_2\,H_2$, $Sb_2\,O_7 + 4\ H_2\,O$ betrachtet werden.

von Dinatrium-Dihydriumantimonat: $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6 H_2O$. — Die Lösung des Dikalium-Dihydriumantimonats findet daher in der Analyse als Reagens auf Natrium Anwendung, muss aber zu diesem Ende immer frisch bereitet sein, da dem nach längerer Zeit in der Lösung entstehenden Monokaliumantimonat diese Eigenschaft nicht zukommt.

Kaliumsulfantimonite; Kaliumsulfür lässt sich mit Antimontrisulfid in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Bei einer hinreichenden Menge Kaliumsulfür sind die geschmolzenen Massen in Wasser löslich. — Ebenso giebt Antimontrisulfid mit wässrigem Kaliumsulfür lösliche Verbindungen. — Hydriumsalze scheiden aus den Lösungen der Kaliumsulfantimonite wieder das Antimontrisulfid ab. — Nähere Angaben fehlen.

Trikaliumsulfantimonat: K_3SbS_4. Es entsteht durch Behandlung von Antimonpentasulfid mit Kaliumsulfürlösung. Aus der Lösung kann das Salz in farblosen Krystallen erhalten werden. Sie sind sehr zerfliesslich. Ausserdem ist die Verbindung das vollkommenste Analogon des entsprechenden Natriumsalzes.

ε. Mit Boron.

Bortrioxyd kann mit Kaliumcarbonat in jedem Verhältniss zusammengeschmolzen werden. Es entstehen dadurch unter Entwicklung von Carbondioxyd glasartige Massen.

Monokaliumborat: KBO_2; neutrales borsaures Kali: $[KO,BO_3]$. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Mgt. Bortrioxyd und 1 Mgt. Kaliumcarbonat. — Das Salz ist in Wasser löslich und kann aus der wässrigen Lösung in Krystallen erhalten werden. Die Lösung reagirt alkalisch; absorbirt Carbondioxyd und geht dadurch in ein Gemenge von Kaliumcarbonat und Dikaliumborat über: $4 KBO_2$ u. CO_2 geben K_2CO_3 u. $K_2B_4O_7$.

Dikaliumborat: $K_2B_4O_7$; saures borsaures Kali: $[KO, 2 BO_3]$. Wird Bortrioxyd mit einer Lösung von überschüssigem Kaliumhydrat behandelt und die Lösung concentrirt, so schiessen daraus 6 seitige Säulen an, denen die Formel: $K_2B_4O_7 + 5 H_2O$ entspricht. Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich. — Das Salz kann auch, wie oben schon erwähnt, durch Einwirkung von Carbondioxyd auf Monokaliumborat erhalten werden.

Ammonium.

Mgt: 18 = H_4N; Atgt: 18 = $[H_4N]$.

Die Ammoniumverbindungen sind die vollkommensten Analoga der so eben besprochenen Kaliumverbindungen. — Ueber Ammonium siehe oben Seite 200.

Vorkommen. Ammoniumverbindungen finden sich in der Natur sehr verbreitet und bilden sich überall da, wo nitrogenhaltige thierische und

pflanzliche Stoffe in Fäulniss übergehen. Sie sind daher in der Dammerde, im Meerwasser, und in geringer Menge auch in der Atmosphäre enthalten. Ausserdem finden sich Ammoniumverbindungen in manchen Mineralwässern und Salzsoolen.

a. Ammonium und die elektronegativen Monode.

Ammoniumchlorür: $(H_4N)Cl$; Chlorammonium, Salmiak. Ueber seine Entstehung vergleiche oben Seite 200. — Das Ammoniumchlorür krystallisirt im Würfel (wie Kalium- und Natriumchlorür), im Oktaëder und Trapezoëder. Oft sind die mikroskopischen Krystalle federartig an einander gereiht. Das Ammoniumchlorür verdampft schon unter der Glühhitze und zwar ohne vorher zu schmelzen. Die Dämpfe verdichten sich entweder zu einem lockeren Pulver (Salmiakblumen) oder, wenn das Gefäss nicht geräumig ist, zu fasrigen krystallinischen durchscheinenden Massen (Salmiakkuchen). — Der fasrig krystallinische Salmiak ist hart und sehr zähe und daher nur schwierig zu pulvern. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser erhaltenen Krystalle sind jedoch leicht pulverisirbar. — (Im Kleinen lässt sich die Sublimation des Salmiaks leicht in einem Proberöhrchen oder Kochfläschchen zeigen).

Mit Kalium oder Natrium erhitzt wird das Ammoniumchlorür zersetzt. Es bildet sich Kalium- oder Natriumchlorür und statt des Ammoniums tritt Ammoniak und Hydrium auf.

Die Oxüre und Hydrate der elektropositiven Metalle geben mit Ammoniumchlorür die entsprechenden Chlorüre, Wasser und Ammoniak: $Na\,H, O$ u. $(H_4N)Cl$ giebt H_2O u. $Na\,Cl$ u. H_3N. Näheres siehe oben Seite 203.

Das Ammoniumchlorür löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr 3 Gwthn. Wasser und in 1 Gwth. Wasser von 100°. In Weingeist ist es sehr wenig löslich. — Die wässrige Lösung hat eine scharfen salzigen Geschmack.

Das Ammoniumchlorür findet sich in einigen Gegenden als vulcanische Sublimation und in relativ geringer Menge auch im Meerwasser.

Der Salmiak ist sowohl für die Technik als auch für das Laboratorium von grosser Wichtigkeit. Auch ist er als *Sal ammoniacum* ein geschätztes Arzneimittel.

Gegenwärtig wird fast aller Salmiak aus dem bei der Bereitung des Leuchtgases erhaltenen Theerwasser dargestellt. — (Das Theerwasser wird mit Kalkhydrat destillirt und das so erhaltene wässrige Ammoniak mit Salzsäure versetzt. — In gleicher Weise werden die bei der trocknen Destillation von thierischen Stoffen erhaltenen ammoniakhaltigen Destillationsproducte auf Salmiak verarbeitet. — Früher kam der meiste Salmiak aus Aegypten in den Handel, wo er durch Sublimation des beim Verbrennen von getrockneten Kameelmist erhaltenen Russes gewonnen wurde.

Ammoniumbromür: $(H_4N)Br$ und Ammoniumiodür: $(H_4N)I$. Krystallisiren beide im Würfel und sind dem Chlorür ganz ähnlich.

Ammoniumfluorür: $(H_4N)F$. Wird durch Sublimation eines Gemenges von Ammoniumchlorür und Natriumfluorür erhalten. — Kleine prismatische

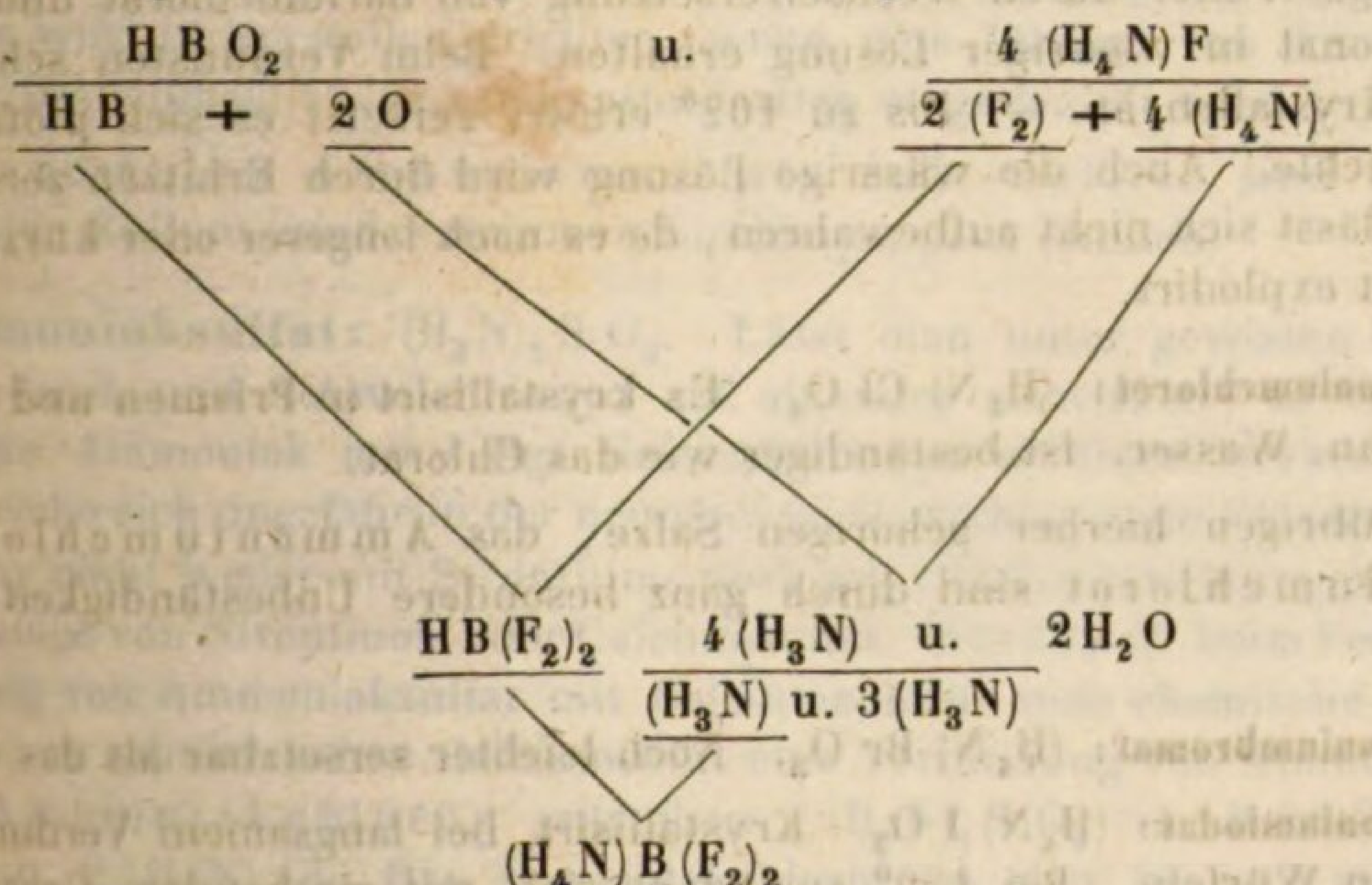
Krystalle (greifen auch im trocknen Zustand Glas an) schmelzen vor der Sublimation. In Wasser leicht löslich, in Weingeist schwer löslich. — Die wässrige Lösung wird auch durch Vermischen von Ammoniakflüssigkeit und Fluorwasserstoff erhalten. — Wird diese Lösung bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur verdampft, so entweicht Ammoniak, während Krystalle der Formel: $H_4NF + HF$ anschiessen. Sie sind an feuchter Luft zerfliesslich und greifen in wässriger Lösung Glas sehr stark an. — Giebt man diesen Krystallen die Formel: $(H_4N)H, (F_2)$, so können sie als Analogon des Ammonium-Hydriumoxürs betrachtet werden, in welchen das 1 Mgt. Oxygen durch 2 Mgte. Fluor vertreten ist.

Ammoniumsilicofluorid: $(H_4N)_2 Si F_6$; Fluorsiliciumammonium: $[(H_4N) F, Si F_2]$. Es wird am einfachsten durch Sublimation eines Gemenges von Kaliumsilicofluorid und Ammoniumchlorür erhalten. Das Sublimat bildet eine zusammenhängende nicht krystallinische Masse, welche sich in Wasser leicht löst. Aus der Lösung schiessen beim Verdunsten grosse durchsichtige Krystalle an.

Ammoniumantimonochlorid: $(H_4N)_3 Sb Cl_6$. Krystallisirt in rechtwinkligen Prismen.

Ammoniumborofluorid; $(H_4N) B F_4$. Krystallisirt in 6 seitigen Säulen; sublimirbar, leicht in Wasser löslich. — Man dampft eine Lösung von Ammoniumfluorür mit Hydriumborat zur Krystallisation ein. Es entweicht Ammoniak und aus der Lösung schiesst das Salz an.

Die Bildung des Salzes ergiebt sich aus folgendem Schema:



b. Ammonium und die elektronegativen Diode.

Ammoniumoxür: $(H_4N)_2 O$? — Ist noch nicht bekannt.

Ammoniumhydrat: $(H_4N) H, O$. Die concentrirte wässrige Lösung des Ammoniaks wird bei — 40⁰ geruchlos und setzt Krystalle ab, welche zwar nicht näher untersucht sind, die aber jedenfalls als das Hydrat des Ammoniums be-

trachtet werden können. — Ueber — 40° spaltet sich das Hydrat in Hydriumnitrür und Hydriumoxür: (H_4N) H, O giebt H_3N u. H_2O. Näheres über die wässrige Lösung des Hydriumnitrürs oder Ammoniaks siehe oben Seite 203.

Ammoniumsulfür: $(H_4N)_2$ S. Die Verbindung wurde schon oben Seite 205 ausführlich besprochen. Sie ist das Analogon des Kaliumsulfürs: K_2S. Sie spaltet sich in höherer Temperatur in Hydriumnitrür und Ammonium-Hydriumsulfür: $(H_4N)_2$ S giebt H_3N u. (H_4N) H, S. Letzteres ist das Analogon des Kalium-Hydriumsulfürs: K H, S.

Ammoniumhydriumsulfür: (H_4N) H, S. Auch diese Verbindung wurde schon oben Seite 205 besprochen. Sie verhält sich vollkommen wie die übrigen löslichen Sulfhydrate. Wie aus der Lösung der letztern, so wird auch aus der Lösung des Ammoniumsulfhydrats durch das Oxygen der Luft ein Theil des Schwefels abgeschieden, wodurch sich die Lösung gelb färbt. — Die Lösung des Ammoniumsulfhydrats findet im Laboratorium ungemein häufig Anwendung.

Die Verbindungen des Ammoniums mit Selen und Tellur sind den entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen ganz ähnlich.

Verbindungen des Ammoniums mit den Trioden sind nicht bekannt.

a. Monodiodsalz.

Ammoniumchlorat: (H_4N) Cl O_3; chlorsaures Ammoniumoxyd: [*(H_4N) O, Cl O_5*]. Es wird durch Vermischen von Hydriumchlorat mit Ammoniakflüssigkeit oder durch Wechselzersetzung von Bariumchlorat und Ammoniumcarbonat in wässriger Lösung erhalten. Beim Verdunsten schiesst das Salz in Krystallen an. — Bis zu 102° erhitzt zersetzt es sich plötzlich mit rothem Lichte. Auch die wässrige Lösung wird durch Erhitzen zersetzt. — Das Salz lässt sich nicht aufbewahren, da es nach längerer oder kürzerer Zeit von selbst explodirt.

Ammoniumchloret: (H_4N) Cl O_4. Es krystallisirt in Prismen und löst sich in 5 Gwthn. Wasser. Ist beständiger wie das Chlorat.

Die übrigen hierher gehörigen Salze, das Ammoniumchlorit und Ammoniumchlorot sind durch ganz besondere Unbeständigkeit ausgezeichnet.

Ammoniumbromat: (H_4N) Br O_3. Noch leichter zersetzbar als das Chlorat.

Ammoniumiodat: (H_4N) I O_3. Krystallisirt bei langsamem Verdunsten in glänzenden Würfeln. Bei 150° spaltet es sich mit zischendem Geräusch in Oxygen, Nitrogen, Iod und Hydriumoxür.

b. Didiodsalze.

α. Mit Schwefel.

Ammoniumsulfit: $(H_4N)_2$ S O_3; neutrales schwefligsaures Ammoniumoxyd: [*(H_4N) O, S O_2*]. Es wird durch Einwirkung von

Schwefeldioxyd auf wässriges Ammoniak erhalten. Man theilt die Ammoniaklösung in zwei gleiche Theile, leitet in den einen Theil derselben so lange Schwefeldioxyd, als davon noch absorbirt wird, wodurch zunächst Ammonium-Hydriumsulfit: $(H_4N)H, SO_3$ entsteht, und fügt zu diesem dann den zweiten Theil des Ammoniaks: $2(H_4N)H, O$ u. SO_2 geben H_2O u. $(H_4N)_2SO_3$. Aus der wässrigen Lösung lassen sich nur schwierig Krystalle erhalten, und diese zerfliessen sehr leicht an der Luft. Ihre Formel ist: $(H_4N)_2, SO_3 + H_2O$.

Ammonium-Hydriumsulfit: $(H_4N)H, SO_3$; saures schwefligsaures Ammoniumoxyd: $[H_4NO, 2SO_2 + HO]$. Wird, wie oben erwähnt, dadurch erhalten, dass man in Ammoniakflüssigkeit so lange Schwefeldioxyd einleitet, als davon noch absorbirt wird: $(H_4N)H, O$ u. SO_2 giebt $(H_4N)H, SO_3$. Bloss in Lösung bekannt. — Die Lösung dieses Salzes findet in den Laboratorien häufig Anwendung.

Ammoniumsulfat: $(H_4N)_2SO_4$; neutrales schwefelsaures Ammoniumoxyd: $[H_4NO, SO_3]$. Es entsteht durch directe Vereinigung von Ammoniak (als Gas oder in wässriger Lösung) mit Hydriumsulfat: $2H_3N$ u. H_2SO_4 giebt $(H_4N)_2SO_4$. — Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz in Krystallen an, welche dieselbe Krystallform zeigen, wie das Kaliumsulfat.

Das Ammoniumsulfat wird meistens durch Versetzen des bei der Leuchtgasbereitung erhaltenen Ammoniaks mit Schwefelsäure dargestellt. Es findet in der Technik, besonders bei der Ammoniakalaunfabrikation, Anwendung.

Ausser diesem Sulfat ist noch eines der Formel: $(H_4N)_{3/2}H_{1/2}, SO_4$ bekannt. Es wird in Krystallen erhalten, wenn eine Lösung von Ammoniumsulfat mit Hydriumsulfat bis zur Krystallisation eingedampft wird.

Die anomalen Ammoniumsulfate und -sulfite sind den entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen ganz ähnlich.

Ammoniaksulfat: $(H_3N)_2SO_3$. Lässt man unter gewissen Umständen Ammoniak und Schwefeltrioxyd auf einander einwirken, so vereinigen sich 2 Mgte. Ammoniak mit 1 Mgt. Schwefeltrioxyd zu einer lockern weissen Masse, welche sich ungefähr in der neunfachen Gewichtsmenge Wasser auflöst. Die Lösung giebt weder mit Strontium- noch mit Calciumsalzlösungen versetzt Niederschläge von Strontium- oder Calciumsulfat. Würde z. B. beim Vermischen der Lösung von Ammoniaksulfat mit Calciumchlorür eine chemische Reaction eintreten, so müsste neben Calciumsulfit eine Verbindung von Ammoniak mit Chlor: Ammoniakchlorür entstehen: $(H_3N)_2SO_3$ u. $2CaCl$ geben Ca_2SO_3 u. $2(H_3N)Cl$. Das Ammoniakchlorür ist aber bis jetzt unbekannt und scheint überhaupt nicht zu existiren. Fügt man aber zu einer Ammoniaksulfatlösung Bariumchlorür, so bildet sich unter gleichzeitiger Dazwischenkunft von Wasser nach und nach ein Niederschlag von Bariumsulfat; jedoch ist die Umsetzung nur dann vollständig, wenn die Flüssigkeit eingedampft und erhitzt wird. Wir haben hier anzunehmen, dass die Theilnahme des Wassers an der Reaction indirect durch die völlige Unlöslichkeit des Bariumsulfats bedingt ist. Es beginnt nämlich durch den Einfluss des Wassers auf das Am-

moniaksulfat für sich allein schon die Ammoniumsulfatbildung, und da jede Spur des so entstandenen Ammoniumsulfats sich mit dem Bariumsulfat sogleich in Ammoniumchlorür und Bariumsulfat umsetzt, also augenblicklich entfernt wird, so ist dadurch die Neubildung desselben begünstigt. Die Reaction ergiebt sich aus folgendem Schema: 2 Ba Cl u. $(H_3N)_2 S O_3$ u. H_2O geb. $Ba_2 S O_4$ u. 2 $(H_4N) Cl$.

Monammoniaksulfit: $(H_3N) S O_2$. Wenn Ammoniak und Schwefeldioxyd zusammentreten, so vereinigen sie sich zu gleichen Volumen zu einer schmierigen gelbrothen Masse, welche sich bei längerem Aufbewahren in sternförmig vereinigte Nadeln verwandelt. An der Luft wird die Verbindung weiss und zerfliesst, in Wasser ist sie leicht löslich. In der Lösung entsteht durch die Einwirkung von Wasser nach und nach Ammoniumsulfat, gleichzeitig wird aber Schwefeldioxyd frei, welches mit einem andern Antheil von Ammoniaksulfit unter Bildung von Ammoniumtrithionat in Wechselwirkung tritt.

β. Mit Selen und Tellur.

Die hierher gehörigen Verbindungen sind, soweit man sie kennt, die Analoga der entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen.

γ. Mit Carbon.

Ammoniumcarbonat: $(H_4N)_2 C O_3$. Das Salz kann nur in wässriger Lösung bestehen und geht sehr leicht durch Abgabe von Ammoniak in Ammonium-Hydriumcarbonat über.

Ammonium-Hydriumcarbonat; $(H_4N) H, C O_3$; saures kohlensaures Ammoniumoxyd: $[H_4 N O, 2 C O_2 + H O]$. Es entsteht, wenn man in Ammoniumflüssigkeit so lange Carbondioxyd leitet, bis nichts mehr davon absorbirt wird. Die Krystalle dieses Salzes sind mit denen des Kalium-Hydriumcarbonats isomorph.

Ammoniakcarbonat: $(H_3N)_2 C O_2$. Durch directe Vereinigung von Ammoniak und Carbondioxyd entsteht ein weisser Körper, welcher auf 2 Mgte. Ammoniak 1 Mgt. Carbondioxyd enthält. Diese Verbindung ist in Wasser löslich und geht durch Wasseraufnahme in Ammoniumcarbonat: $(H_3N)_2 C O_2$ u. H_2O giebt $(H_4N)_2 C O_3$. Giebt man zur Lösung von Ammoniumcarbonat die Lösung eines Salzes, welches ein Metall enthält, dessen Carbonat in Wasser unlöslich ist, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag, welcher aus dem entsprechenden Carbonat besteht, z. B.: $(H_4N)_2 C O_3$ u. 2 Ba Cl geben 2 $(H_4N) Cl$ u. $Ba_2 C O_3$. Versetzt man aber die Lösung des frisch bereiteten Ammoniakcarbonats mit Bariumchlorür, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, da sich nur dann Hydriumchlorür und Bariumcarbonat bilden kann, wenn das Ammoniakcarbonat durch Wasseraufnahme in Ammoniumcarbonat übergegangen ist. Denn fände beim Vermischen von Ammoniakcarbonat und Bariumchlorür eine Reaction statt, so müsste sich Ammoniakchlorür (bisher für sich noch nicht bekannt) und Bariumcarbonit

(ebenfalls bis jetzt noch nicht bekannt) bilden: $(H_3N)_2CO_2$ u. 2 Ba Cl giebt 2 (H_3N) Cl u. Ba_2CO_2. Ganz ähnlich wie beim Ammoniaksulfat kann auch hier erst durch die Dazwischenkunft des Wassers Ammoniumchlorür und Bariumcarbonat entstehen: $(H_3N)_2CO_2$ u. H_2O u. 2 Ba Cl geben 2 (H_4N) Cl u. Ba_2CO_3 oder 2 (H_3N) Cl u. H_2O u. Ba_2CO_2 geb. 2 (H_4N) Cl u. Ba_2CO_3.

Ammoniak-Ammoniumcarbonat. Das im Handel vorkommende Ammoniumcarbonat (kohlensaure Ammoniak) enthält auf die Bestandtheile von 2 Mgtn. Ammoniumoxür 3 Mgte. Carbondioxyd; die Zusammensetzung der Verbindung ist daher am einfachsten durch die Formeln: 2 $(H_4N)_2O + 3CO_2$ oder $(H_4N)_4C_3O_8$ ausgedrückt.

Die Verbindung ist eine durchscheinende krystallinische Masse, welche stark nach Ammoniak riecht und an der Luft unter Abgabe von Ammoniak und Carbondioxyd nach und nach vollständig in Ammonium-Hydriumcarbonat übergeht: $(H_4N)_4C_3O_8$ giebt 2 (H_4N) H, CO_3 u. 2 H_3N u. CO_2. Ganz ähnlich ist die Zersetzung, welche das Salz durch Wasser erleidet. Uebergiesst man nämlich das Salz mit weniger Wasser, als zu seiner Lösung erforderlich ist, so besteht der Rückstand grössten Theils aus Ammonium-Hydriumcarbonat, während sich in der Lösung fast nur Ammoniumcarbonat befindet: $(H_4N)_4C_3O_8$ u. H_2O geb. 2 (H_4N) H, CO_3 u. $(H_4N)_2CO_3$. — Nach diesem Verhalten betrachten wir die Verbindung als ein Ammoniumcarbonat, in welchem ein Theil des Ammoniumoxürs durch Ammoniak vertreten ist, und geben ihr daher die Formel: 2 (H_4N) H, CO_3 + $(H_3N)_2CO_2$. Nach dieser Ansicht würde der Geruch des Salzes durch das entweichende Ammoniakcarbonat, welches, wenn es mit Feuchtigkeit (der Nasenschleimhaut) in Berührung kommt, in Ammoniumcarbonat übergeht, veranlasst.

Das Ammoniak-Ammoniumcarbonat löst sich leicht in Wasser. Die Lösung hat alle Eigenschaften eines Ammonium-Hydriumcarbonats: $(H_4N)_4C_3O_8$ u. H_2O geben 2 (H_4N) H, CO_3 u. $(H_4N)_2CO_3$ oder 3 $((H_4N)_{2/3}H_{1/3})_2CO_3$. Wird die Lösung erwärmt, so entweicht, wie diess bei allen hydriumhaltigen Carbonaten der Fall ist, Carbondioxyd, und in Lösung befindet sich Ammoniumcarbonat: 3 $((H_4N)_{2/3}H_{1/3})_2CO_3$ geben 2 $(H_4N)_2CO_3$ u. H_2O u. CO_2.

Das kohlensaure Ammoniak des Handels, unser Ammoniak-Ammoniumcarbonat, findet in der Medicin und im Laboratorium (hier besonders bei analytischen Untersuchungen) vielfach Anwendung.

Darstellung. Das Salz wird fabrikmässig dargestellt und zwar entweder durch Sublimation eines Gemenges von Ammoniumchlorür oder -sulfat mit Calciumcarbonat, oder durch trockne Destillation thierischer, d. h. nitrogenhaltiger organischer, Stoffe.

Man erhitzt das Gemenge von Ammoniumchlorür oder -sulfat mit Calciumcarbonat in eigens dazu construirten Apparaten. Es entweicht zunächst Wassergas nebst Ammoniak, und erst hierauf beginnt die Sublimation der Ammoniumverbindung: 6 (H_4N) Cl u. 3 Ca_2CO_3 geben H_2O u. 2 H_3N u. $(H_3N)_2CO_2$ + 2 (H_4N) H, CO_3 u 6 Ca Cl.

Wird das Salz durch trockne Destillation von Thierstoffen (Horn, Klauen, Lederabfällen etc.) gewonnen, so ist es mit brenzlichem Oel verunreinigt und

führt dann die Namen *Sal cornu cervi volatile*, Hirschhornsalz, oder auch *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*.

Die Bildung und Sublimation des Salzes aus thierischen Stoffen lässt sich sehr gut durch die Figur 149 abgebildete Vorrichtung veranschaulichen. Man füllt die Retorte bis über die Hälfte mit Hornstückchen, und erhitzt dieselben

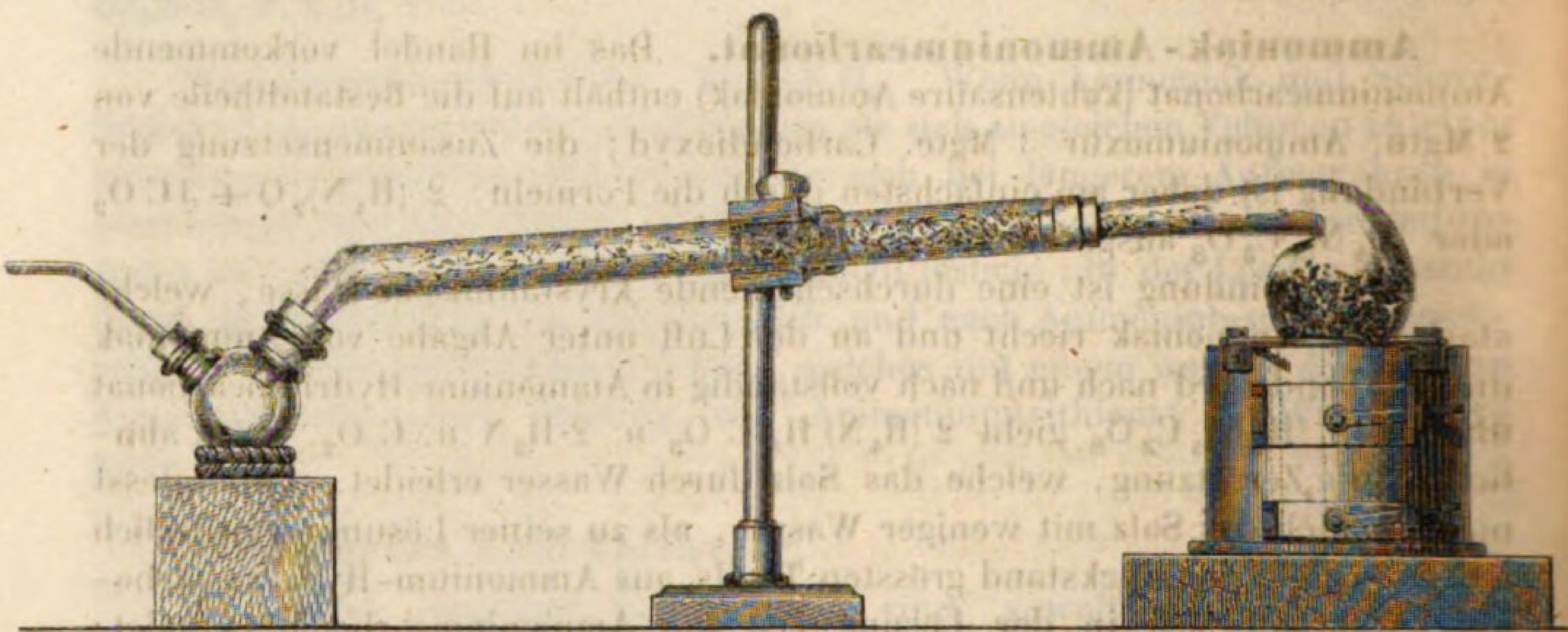


Fig. 149.

durch Kohlenfeuer. Die auftretende Ammoniumverbindung condensirt sich grösstentheils in der mit der Retorte verbundenen langen, möglichst weiten Glasröhre und zwar theilweise in sehr schönen Krystallen. Das sich zugleich bildende Wasser und brenzliche Oel sammelt sich in der Vorlage an. Letztere ist mit einer Gasleitungsröhre versehen, durch welche man die sich entwickelnden höchst übel riechenden Gase unter einen gut ziehenden Schornstein oder direct ins Freie leitet. In der Retorte bleibt geschmolzene blasige, nitrogenhaltige Kohle zurück.

Ammoniumsulfocarbonat: $(H_4 N)_2 C S_3$. Es ist dem entsprechenden Kalium- oder Natriumsalz ganz ähnlich; sehr leicht zersetzbar.

δ. Mit Silicium.

Hydriumsilicat wird durch wässriges Ammoniak unter gewissen Umständen in nicht unbedeutender Menge gelöst. Nähere Angaben fehlen.

c. Tridiodsalze.

α. Mit Nitrogen.

Ammoniumnitrit: $(H_4 N) N O_2$; salpetrigsaures Ammoniumoxyd: $[H_4 N O, N O_3]$. Es wird am besten durch Wechselzersetzung von Bleinitrit und Ammoniumchlorür erhalten. Das entstehende, schwer lösliche Bleichlorür scheidet sich aus und das Ammoniumnitrit bleibt in Lösung. — Das Salz ist sehr leicht in Wasser löslich und ist nur schwierig in fester Form zu erhalten. Beim Erwärmen für sich und in wässriger Lösung zerfällt es in Wasser und Nitrogen: $H_4 N, N O_2$ giebt $2 H_2 O$ u. $2 N$. Es ist das geeignetste Material zur Darstellung des reinen Nitrogens. Siehe S. 196.

Ammoniumnitrat: $(H_4N)NO_3$; salpetersaures Ammoniumoxyd: $[(H_4N)O, NO_5]$. Man stellt es am einfachsten durch Vermischen von Hydriumnitrat und Ammoniakflüssigkeit dar: HNO_3 u. H_3N giebt $(H_4N)NO_3$. — Das Salz krystallisirt aus der wässrigen Lösung in 6seitigen Säulen. (Ist mit dem Kaliumnitrat isomorph). In Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen wird das Salz zersetzt, indem es sich geradeauf in Wasser und Nitrogenoxür spaltet: $(H_4N)NO_3$ giebt $2H_2O$ u. N_2O. Siehe oben S. 233.

β. Mit Phosphor.

Ammoniumphosphot: H_4N, PO; unterphosphorigsaures Ammoniumoxyd: $[H_4NO, PO]$. Zerfliessliches, leicht lösliches Salz. Beim Erhitzen wird es unter Entwicklung von Hydriumnitrür und -phosphür zersetzt.

Ammoniumphosphit: H_4N, PO_2; phosphorigsaures Ammoniumoxyd: $[H_4NO, PO_3]$. Wird durch Vermischen von Hydriumphosphit und Ammoniaklösung erhalten. Aus der wässrigen Lösung schiesst es in grossen 4seitigen Säulen an. Beim Erhitzen wird es ähnlich wie das vorige Salz zersetzt.

Ammoniumphosphat: H_4N, PO_3. — Ist nur in Lösung bekannt.

Triammoniumphosphat: $(H_4N)_3PO_4$; basisch phosphorsaures Ammoniumoxyd: $[3(H_4N)O, PO_5]$. Dieses Salz kann durch Vermischen einer concentrirten Lösung von Trihydriumphosphat und Ammoniak (im Ueberschuss) als krystallinische Masse erhalten werden. Beim Erhitzen wird es zersetzt und in der Glühhitze hinterbleibt Phosphorpentoxyd.

Diammonium-Hydriumphosphat: $(H_4N)_2H, PO_4$; neutrales phosphorsaures oder auch gewöhnliches phosphorsaures Ammoniumoxyd: $[2H_4NO, PO_5 + HO]$. Es wird erhalten, wenn Trihydriumphosphat mit so viel Ammoniakflüssigkeit versetzt wird, dass alkalische Reaction entsteht, oder was dasselbe ist, dass auf 1 Mgt. des Phosphats 2 Mgte. Ammoniak kommen. Aus der Lösung schiesst das Salz in Krystallen an. Diese verwittern an der Luft. Es entweicht Ammoniak mit Hinterlassung von Ammonium-Dihydriumphosphat. In der Hitze hinterlässt das Salz Phosphorpentoxyd. — Das Salz findet als Reagens in der Analyse Anwendung.

Ammonium-Dihydriumphosphat: $(H_4N)H_2, PO_4$. Wird erhalten durch Vermischen von Trihydriumphosphat und wässrigem Ammoniak im geeigneten Verhältniss. Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz in quadratischen Oktaëdern an. Sehr leicht in Wasser löslich.

Natrium-Ammonium-Hydriumphosphat: $Na(H_4N)H, PO_4$; phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd: $[NaO, H_4NO, PO_5 + HO]$. *Sal microcosmicum*, gewöhnlich bloss Phosphorsalz genannt. — Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz mit 4 Mgtn. Wasser an. Den Krystallen entspricht daher die Formel: $Na, H_4N, H, PO_4 + 4H_2O$. — Es wird erhalten durch Vermischen einer Lösung des Dinatrium-Hydriumphosphats mit einer Lösung von Ammoniumchlorür im geeigneten Verhältniss. Aus der Lösung scheidet sich beim Krystallisiren zuerst das Phosphorsalz aus und das

entstandene Natriumchlorür bleibt in der Mutterlauge: $Na_2 H, PO_4$ u. $(H_4N) Cl$ giebt $Na Cl$ u. $Na (H_4N) H, PO_4$. Schon in gelinder Wärme verliert es die 4 Mgte. Krystallwasser; in der Glühhitze entweicht unter Hinterlassung von Mononatriumphosphat Wasser und Ammoniak: $2 Na (H_4N) H, PO_4$ giebt $2 H_3N$ u. $2 H_2O$ u. $2 Na PO_3$. Das Salz bildet sich in verhältnissmässig grosser Menge im faulenden Harn, und führte daher früher auch den Namen »Sal solubile urinae.« — Es findet in der qualitativen Analyse vielfach Anwendung.

Die Tetrammoniumphosphate bieten kein weiteres Interesse dar. Es wird genügen, die Formeln einiger derselben zu geben: $(H_4N)_4 P_2 O_7$ — $(H_4N)_2 H_2, P_2 O_7$ — $Na_2 (H_4N)_2, P_2 O_7$.

γ. Mit Arsen.

Beim Uebergiessen von Arsentrioxyd mit Ammoniakflüssigkeit entstehen kleine Krystalle, welchen die Formel: $(H_4N)_4 As_2 O_5$ entspricht. An der Luft zersetzen sie sich unter Abgabe von Ammoniak sehr schnell.

Die Ammoniumarsenate sind den Kalium- und Natriumarsenaten, so wie den Ammoniumphosphaten ganz ähnlich. Ihre Formeln sind: $(H_4N)_3 As O_4$; $(H_4N)_2 H, As O_4$, $Na (H_4N) H, As O_4$.

Ebenso sind das Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumsulfarsenat die Analoga der entsprechenden Kalium- und Natriumverbindungen.

δ. Mit Antimon.

Antimontrioxyd und Ammoniumhydrat scheinen nicht auf einander einzuwirken.

Ammoniumantimonat. Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Antimonpentoxyd oder Hydriumantimonat entsteht nach und nach in Wasser lösliches Ammoniumantimonat. Nähere Angaben fehlen.

Durch die Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Antimontrisulfid und Antimonpentasulfid entstehen in Wasser lösliche Verbindungen. Dieselben zersetzen sich durchs Eindampfen.

ε. Mit Boron.

Behandelt man Hydriumborat mit überschüssigem ganz concentrirtem wässrigem Ammoniak (Ammoniumhydrat), so schiessen beim Erkalten der Lösung Krystalle an, welche auf 3 Mgte. Ammoniumoxür 4 Mgte. Bortrioxyd und 3 Mgte. Wasser enthalten. Diese Krystalle können als eine Verbindung von 4 Mgtn. Ammoniumborat, 1 Mgt. Diammoniumborat und 3 Mgtn. Wasser betrachtet werden. Wir geben ihnen daher die Formel: $4 (H_4N) B O_2 + (H_4N)_2 B_4 O_7 + 3 H_2O$. Am einfachsten wäre ihre Zusammensetzung durch die Formel: $4 ((H_4N)_{3/4} H_{1/4}, B O_2) + H_2O$ oder $(H_4N)_{3/4} H_{1/4}, BO_2 + \frac{1}{4} H_2O$ gegeben.

Behandelt man Hydriumborat mit einem geringern Ueberschuss von Ammoniumhydrat, so schiessen beim langsamen Erkalten der Lösung rhombische Oktaëder an, denen die Formel: $(H_4N)_2 B_4 O_7 + 4 H_2O$ entspricht, die demnach als Diammoniumborat, das Analogon des Dinatriumborats, zu betrachten wären.

Trägt man unter Erwärmen in wässriges Ammoniak so lange Hydriumborat ein, bis die alkalische Reaction des erstern verschwindet, so schiessen beim Erkalten der Lösung säulenförmige Krystalle an, deren Zusammensetzung am einfachsten durch die Formel: $(H_4N)_2B_8O_{13} + 6\,H_2O$ gegeben ist. Erst weitere Untersuchungen können Aufschluss geben, ob hier sämmtliches Wasser als sogenanntes Krystallwasser zu betrachten ist, oder ob vielleicht Formeln wie die folgenden vorzuziehen wären: $(H_4N)H, B_4O_7 + 2\frac{1}{2}\,H_2O$ oder $(H_4N)_{1/4}H_{3/4}, BO_2 + 1\frac{1}{2}\,H_2O$.

Lithium.

Mgt: 6,5 = Li; Atgt. 6,5 = [*L*].

Vorkommen. Das Lithium kommt nur in sehr geringer Menge vor. Es bildet einen wesentlichen Bestandtheil einiger Mineralien und findet sich ausserdem in Form von löslichen Salzen in einigen Mineralwässern, hier jedoch immer nur in relativ sehr geringer Menge. Als spurenweiser Begleiter einiger anderer Metalle ist es jedoch sehr verbreitet.

Das wichtigste der lithiumhaltigen Mineralien, welches gegenwärtig fast ausschliesslich das Material zur Darstellung der Lithiumverbindungen liefert, ist der Triphyllin, ein Phosphat, welches neben Eisen und Mangan gegen 3 Proc. Lithium enthält. Andere lithiumhaltige Mineralien sind der Spodumen und Lepidolith, beides Silicate, welche ebenfalls gegen 3 Proc. Lithium enthalten.

Geschichte. Erst 1817 wurden von *Arfvedson* einige Lithiumverbindungen entdeckt und darauf 1820 von *Brande* das Lithium durch Elektrolyse des Lithiumhydrats, wie das Natrium und Kalium, abgeschieden. 1855 stellte *Bunsen* das Lithium durch Elektrolyse des Lithiumchlorürs in grösserer Menge dar und beschrieb ausführlich die Eigenschaften des Metalls. — Seinen Namen erhielt es von λίθειον, steinern, weil seine Verbindungen nur im Mineralreich vorkommen.

Eigenschaften. Silberweisses, zähes Metall von 0,593 specifischem Gewicht; schmilzt bei 180° und ist in der Rothgluth noch nicht flüchtig; härter als Kalium und Natrium, weicher als Blei; lässt sich in ähnlicher Weise wie das Natrium und Kalium in Drähte formen. — Das Lithium ist das leichteste aller Metalle; fast nur halb so schwer wie Wasser. Eigenschaften.

An vollkommen trockner Luft ist das Lithium unveränderlich; aber an feuchter Luft läuft es schnell an. Wird es an der Luft bis ungefähr 200° erhitzt, so verbrennt es mit intensiv weissem Lichte zu Lithiumoxür. Mit Chlor vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung zu Lithiumchlorür. Aus dem Wasser deplacirt das Lithium schon bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrium unter Bildung von Lithiumhydrat. Die dabei frei werdende Wärme ist nicht so intensiv, dass das Lithium in Fluss geräth.

a. Lithium und die elektronegativen Monode.

Lithiumchlorür: Li Cl; Chlorlithium. Es ist das wichtigste Salz des Lithiums, da aus ihm alle übrigen Verbindnngen des Lithiums dargestellt werden. Man erhält es aus den lithiumhaltigen Mineralien. Auf die Darstellung selbst, welche sehr complicirt ist, kann jedoch hier nicht näher eingegangen werden.

Das Lithiumchlorür ist sehr leicht schmelzbar; in Wasser sehr leicht löslich; an der Luft zerfliesslich. Aus der concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt es in Würfeln. Auch in Alkohol löst es sich sehr leicht und ertheilt der Flamme desselben eine intensiv tiefcarminrothe Färbung, welche von dem in der Flamme reducirten und wieder verbrennenden Lithium berührt. (Auf dieser Eigenschaft beruht eine Erkennung der Lithiumverbindungen bei analytischen Untersuchungen). — Von dem Natrium- und Kaliumchlorür unterscheidet sich das Lithiumchlorür ausser durch seine Zerfliesslichkeit an der Luft auch dadurch, dass es in einem Gemenge von Aether und Alkohol löslich ist, während die beiden erwähnten Chlorüre darin unlöslich sind. Diese Eigenschaft ist wichtig, da auf ihr die beste Methode, das Lithiumchlorür vom Kalium- und Natriumchlorür zu trennen, beruht.

Das Lithiumchlorür ist das geeignetste Material zur Darstellung des Lithiums. Man schmilzt das Lithiumchlorür in einem flachen Porzellantiegel und zersetzt es durch einen elektrischen Strom, der durch 3 oder vier Bunsen'sche Elemente geliefert wird. Die Anode, an welcher das Chlor auftritt, muss aus Kohle bestehen, da sich bei Anwendung von Metallen Chlormetalle bilden würden, welche sich dem Lithiumchlorür beimengten, und dann kein reines Lithium erhalten werden würde. Als Kathode, an welcher das Lithium auftritt, dient ein stricknadeldicker Eisendraht. — Sobald der Strom geschlossen wird, beginnt das Lithium sich an dem Drahte als geschmolzenes Kügelchen anzusetzen. Wenn dasselbe die Grösse einer kleinen Erbse erreicht hat, was nach 1 bis 2 Minuten der Fall ist, so hebt man den Draht bis über das Niveau des geschmolzenen Salzes und nimmt den Tropfen, während er sich vom Drahte ablöst, mittels eines kleinen eisernen Löffelchens, welches der Tropfen ganz erfüllt, aus dem Schälchen und bringt ihn sogleich in gereinigtes Steinöl. Durch Wiederholung dieser Operation lassen sich in kurzer Zeit mehrere Gramme Lithium gewinnen.

Lithiumiodür, Li I. Zerfliesslich. Sehr leicht in Wasser löslich. Beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure schiesst es in nadelförmigen Krystallen mit 3 Mgtn. Wasser an: Li I + 3 H_2O.

Lithiumfluorür, Li F. In Wasser schwer löslich; erst in der Glühhitze schmelzbar.

b. Lithium und die elektronegativen Diode.

Lithiumoxür: Li_2O; Lithiumoxyd: [*Li O*]. Entsteht beim Verbrennen des Lithiums. Wird gewöhnlich Lithion genannt.

Lithiumhydrat: Li H, O; Lithionhydrat: [*Li O, H O*]. Entsteht durch Wechselwirkung von Lithium und Wasser. Wird ausserdem aus dem

Lithiumcarbonat auf dieselbe Weise wie das Kaliumhydrat gewonnen. — Es ist eine weisse Masse, schon unter der Rothgluth schmelzbar, zerfliesst nicht an der Luft, ist überhaupt in Wasser viel weniger löslich, als das Kalium- und Natriumhydrat.

Gegen Schwefel verhält sich das Lithium im Allgemeinen wie Kalium und Natrium. Nähere Angaben fehlen.

Das Verhalten des Lithiums zu den Trioden ist noch nicht untersucht.

a. Monodiosalze.

Lithiumchlorat: $Li\,Cl\,O_3$ und Lithiumchloret: $Li\,Cl\,O_4$. Beide Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Dasselbe gilt von dem Iodat und Iodet.

b. Didiodsalze.

Lithiumsulfat: $Li_2S\,O_4$; schwefelsaures Lithion. [$Li\,O$, $S\,O_3$]. Durch Wechselwirkung von Lithiumchlorür und Hydriumsulfat zu erhalten. — Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz in glänzenden Tafeln mit 1 Mgt. Wasser an: $Li_2S\,O_4 + H_2O$.

Lithiumcarbonat; $Li_2C\,O_3$; kohlensaures Lithion: [$Li\,O$, $C\,O_2$]. Vermischt man eine concentrirte Lösung von Lithiumchlorür mit Kaliumcarbonat, so scheidet sich Lithiumcarbonat als schwer lösliches weisses Pulver aus. — 1 Gwth. Lithiumcarbonat braucht 100 Gwthe. Wasser zur Lösung. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Lithium auffallend von Kalium und Natrium und schliesst sich dadurch an die Metalle der nächst zu beschreibenden Gruppe an.

c. Tridiodsalze.

Lithiumnitrat: $Li\,N\,O_3$; salpetersaures Lithion: [$Li\,O$, $N\,O_5$]. Durch Wechselwirkung von Lithiumcarbonat und Hydriumnitrat zu erhalten. — Zerfliessliches, in Wasser leicht lösliches Salz.

Trilithiumphosphat, $Li_3P\,O_4$. Krystallinisches Pulver. In Wasser sehr schwer löslich.

Natrium-Lithiumphosphat. Wird die Lösung eines Lithiumsalzes nach Zusatz von Natriumphosphat zur Trockne verdampft, so hinterbleibt beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser ein leichtes weisses Pulver, welches Natrium und Lithium in wechselnden Mengen enthält, aber in einem Verhältniss, dass auf 1 Mgt. Phosphor und 4 Mgte. Oxygen stets 3 Mgte. Metall kommen. Wir geben daher dem Salz die Formel: $Li_{3-n}Na_n$, $P\,O_4$, worin jedoch n immer viel kleiner als 3 ist. — Das Salz ist in Wasser sehr wenig löslich; 1 Gwth. braucht über 1000 Gwthe. Wasser.

Dieses Salz ist für die Analyse von Bedeutung, indem auf der Entstehung desselben eine Methode zum Nachweis des Lithiums beruht.

Auch durch das Verhalten der Phosphate zum Wasser unterscheidet sich das Lithium wesentlich von Kalium und Natrium und schliesst sich eng an die nächste Gruppe der Metalle an.

Vergleichung der Metalle dieser Gruppe.

Das Mischungsgewicht des Lithiums ist 6,5, des Natriums 23, des Kaliums 39, und es ist demnach auch hier das Mischungsgewicht des Natriums ungefähr das arithmetische Mittel aus den Mischungsgewichten der beiden andern Metalle: $\frac{6,5 + 39}{2} = 22,7$.

Die Chlorüre der Metalle sind sämmtlich in Wasser löslich. Das Lithiumchlorür färbt die Weingeistflamme intensiv roth, das Natriumchlorür gelb und das Kaliumchlorür röthlich violett.

Das Kalium- und Natriumhydrat so wie die entsprechenden Carbonate und Phosphate sind in Wasser leicht löslich, während das Lithiumhydrat-carbonat und -phosphat in Wasser sehr wenig löslich ist.

Das Mischungsgewicht des Lithiums wurde durch Analyse des Lithiumcarbonats, so wie durch Analyse des Lithiumchlorürs festgestellt und in beiden Fällen ungefähr die Zahl 6,6 gefunden. Wir setzen dafür 6,5.

II. Gruppe.

Barium, Strontium, Calcium.

Die Metalle dieser Gruppe zeigen theils die Eigenschaften der der vorigen, theils die der folgenden, der Metalle der eigentlichen Erden, und man nannte daher diese Gruppe die Gruppe der alkalischen Erdmetalle. Wir werden sie in der Folge nach dem wichtigsten ihrer Metalle die Calciumgruppe nennen.

Barium.

Mgt: 68,6 = Ba; Atgt: 68,6 = [*Ba*].

Vorkommen. Das Barium gehört zu den wenig verbreiteten Elementen. Als Carbonat (Witherit) und Sulfat (Schwerspath) findet es sich jedoch an einigen Orten in bedeutender Menge.

Geschichte und Darstellung. Das Barium wurde 1808 von *Davy* auf dieselbe Weise wie das Kalium und Natrium durch Elektrolyse von Bariumhydrat oder -carbonat erhalten. Das Bariumhydrat oder das Carbonat wurde auf Platinblech gelegt, mit so viel Wasser benetzt, dass daraus ein steifer Teig entstand, in eine Vertiefung desselben etwas Quecksilber gebracht und dieses als Kathode benutzt. Durch Erhitzen wurde dann aus demselben das Quecksilber entfernt. — Durch Einwirkung von Kaliumgas auf Bariumoxür erhält man ein Gemenge von Kaliumoxür und Barium, aus welchem durch

Quecksilber das Barium ausgezogen werden kann. Auch durch Schütteln einer gesättigten Lösung von Bariumchlorür mit Kaliumamalgam soll Bariumamalgam erhalten werden. In beiden Fällen lässt sich wie oben das Quecksilber durch Erhitzen von dem Barium trennen.

Das so erhaltene Barium wird als silberweisses wenig glänzendes in der Glühhitze schmelzbares aber nicht flüchtiges ductiles Metall von specifischem Gewicht = 4 beschrieben. Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass man es in diesen Fällen nicht mit dem reinen Metall, sondern mit einer Legierung von Barium, Kalium und Quecksilber zu thun hatte.

In der neuesten Zeit erhielt *Bunsen* durch Elektrolyse des Bariumchlorürs das Barium als goldgelbes metallisch glänzendes an der Luft sehr leicht oxydirbares, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzendes Pulver.

Seinen Namen erhielt das Barium von βαρύ, schwer, weil seine Verbindungen durch ein sehr hohes specifisches Gewicht ausgezeichnet sind.

a. Barium und die elektronegativen Monode.

Bariumchlorür: Ba Cl; Chlorbarium. — Wird durch Erhitzen des mit 2 Mgtn. Wasser krystallisirten Salzes erhalten. Weisse, nur in starker Hitze schmelzende und nach dem Erkalten durchscheinende krystallinische Masse. Es nimmt unter starker Erhitzung 2 Mgte. Krystallwasser auf und löst sich dann leicht in überschüssigem Wasser. Aus der wässrigen Lösung schiessen luftbeständige rhombische Tafeln: $Ba\,Cl + 2\,H_2\,O$ an, welche in 2 Gwthn. Wasser von 18° und $1\frac{1}{3}$ Gwthn. von 100° löslich sind. In absolutem Alkohol ist das Salz nur sehr wenig löslich. (1 Gwth. in 400 Gwthn.). Es schmeckt unangenehm bitter, scharf, salzig und ist sehr giftig.

Das Bariumchlorür wird in der Regel durch Wechselwirkung von Hydriumchlorür und Bariumsulfür erhalten. Ausserdem kann es auch durch Behandlung des natürlich vorkommenden Bariumcarbonats mit Hydriumchlorür gewonnen werden: $Ba_2\,S$ u. $2\,H\,Cl$ geben $H_2\,S$ u. $2\,Ba\,Cl$; $Ba_2\,C\,O_3$ u. $2\,H_2\,Cl$ giebt $H_2\,O$ u. $C\,O_2$ u. $2\,Ba\,Cl$.

Bariumbromür: Ba Br. Es ist dem vorigen Salze ganz ähnlich, unterscheidet sich aber von ihm wesentlich durch die leichte Löslichkeit in Alkohol.

Bariumiodür: Ba I. Ist ebenfalls in Alkohol leicht löslich. Bei Zutritt der Luft geglüht, geht es unter Entweichen von Iod in Bariumoxür über.

Bariumfluorür: Ba F. Es wird beim Vermischen einer Lösung von Bariumhydrat mit Hydriumfluorür oder einer Lösung von Bariumchlorür mit Natriumfluorür als weisses unlösliches Pulver erhalten: Ba Cl u. Na F giebt Na Cl u. Ba F. In Wasser sehr wenig löslich. Mit wässrigem Hydriumfluorür behandelt geht es in lösliches Barium-Hydriumfluorür $Ba\,H,\,(F_2)$ über.

Bariumsilicofluorid: $Ba_2\,Si\,F_6$; Kieselfluorbarium: $[Ba\,F,\,Si\,F_2]$. Hydriumsilicofluorid erzeugt in Bariumsalzlösungen einen krystallinischen Niederschlag von Bariumsilicofluorid, welches in Wasser fast ganz unlöslich ist. Dieses Verhalten ist für die Analyse von grosser Wichtigkeit, da dadurch das

Barium in seinen Verbindungen, welche mit denen des Strontiums und Calciums sehr grosse Aehnlichkeit haben, erkannt und von beiden letzteren Metallen getrennt werden kann.

Bariumborofluorid: Ba B F_2. Kann durch Behandeln von Bariumcarbonat mit Hydriumborofluorid erhalten werden. Aus der concentrirten Lösung schiesst das Salz mit 1 Mgt. Krystallwasser an.

b. Barium und die elektronegativen Diode.

α. Oxygen und Barium.

Bariumoxür: Ba_2 O; Bariumoxyd: [*Ba O*], abgekürzt gewöhnlich Baryt genannt. Diese Verbindung wird am einfachsten durch starkes Glühen von Bariumnitrat erhalten: 2 Ba N O_3 geben 4 O u. 2 N u. Ba_2 O. Grauweisse erdige Masse, bei schwachem Glühen an der Luft oder in Oxygengas vereinigt sich das Bariumoxür mit einem zweiten Mgt. Oxygen und geht in das weiter unten näher beschriebene Bariummonoxyd: Ba O über. — Wird es in Chlorgas erhitzt, so entsteht Bariumchlorür und das Oxygen entweicht.

Bariumhydrat: Ba H, O; Bariumoxydhydrat: [*Ba O, H O*], Barythydrat, Aetzbaryt. — Das Bariumoxür vereinigt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung, die unter günstigen Verhältnissen ein Erglühen und Schmelzen des entstehenden Hydrats zur Folge haben kann.

Weisse erdige Masse, leicht schmelzbar, nach dem Erstarren von krystallinischem Gefüge. In 20 Gwthn. kaltem und 2 Gwthn. kochendem Wasser löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es mit 4 Mgtn. Wasser: Ba H, O + 4 H_2 O in durchsichtigen Krystallen, welche bei 100° schmelzen und bei fortgesetztem Erhitzen das Krystallwasser verlieren. In starrem Zustand, sowie in wässriger Lösung zieht das Bariumhydrat an der Luft Carbondioxyd an und geht in Carbonat über. Es muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und ist sehr giftig.

Das Bariumhydrat sowie die wässrige Lösung, das Barytwasser, findet in den Laboratorien sehr mannigfache Anwendung.

Das Bariumhydrat wird in der Regel durch Kochen einer Lösung von Bariumsulfür mit Kupferoxür erhalten. Es bildet sich unlösliches Kupfersulfür und lösliches Bariumhydrat. Die Lösung des Bariumhydrats wird von ersterem abfiltrirt und schnell zur Krystallisation abgedampft. — Ausserdem wird es durch Glühen des Bariumnitrats bis zur Zersetzung und Behandeln des entstandenen Bariumoxürs mit Wasser gewonnen.

Bariummonoxyd: Ba O; Bariumsuperoxyd: [*Ba O_2*]. Diese Verbindung entsteht, wenn Bariumoxür bei Zutritt von Oxygen schwacher Glühhitze ausgesetzt wird: Ba_2 O u. O giebt 2 Ba O. Unter denselben Umständen geht auch das Bariumhydrat in Bariummonoxyd über, aber hierbei findet zugleich Wasserbildung statt: 2 Ba H, O u. O giebt H_2 O u. 2 Ba O.

Das Bariummonoxyd ist dunkelgrau, etwas schwerer schmelzbar als Bariumoxür, giebt in heftiger Hitze die Hälfte seines Oxygens ab, indemes wieder in Bariumoxür übergeht. (Das Bariumoxür verhält sich demnach gegen das Oxygen ganz ähnlich wie das Quecksilber; denn auch dieses Metall vereinigt sich bei einer gewissen Temperatur mit dem Oxygen zu Quecksilberoxür und dieses letztere spaltet sich in höherer Temperatur wieder in Quecksilber und Oxygen. Siehe Seite 5.

Es ist daher sowohl durch das Quecksilber als durch das Bariumoxür ein Mittel an die Hand gegeben, beliebige Mengen Oxygen aus der atmosphärischen Luft abzuscheiden. Man führt z. B. das Bariumoxür durch gelindes Glühen bei Zutritt der Luft in Bariummonoxyd über, und setzt dasselbe in geeigneten Apparaten einer so hohen Temperatur aus, dass es sich wieder in Bariumoxür und Oxygen spaltet, worauf das Bariumoxür von Neuem in Monoxyd übergeführt werden kann.

Lässt man Wasser mit Bariumoxyd in Berührung treten, so findet eine chemische Reaction statt und es entsteht eine weisse pulvrige Masse, welche die Bestandtheile des Bariummonoxyds und des Wassers (letztere im Verhältniss wie sie Wasser bilden) enthält. Die Verbindung wird gewöhnlich Bariumsuperoxydhydrat genannt. Sie wird auch erhalten, wenn man Bariumoxür mit Kaliumchlorat erhitzt. Es entsteht zunächst ein Gemenge von Bariummonoxyd und Kaliumchlorür. Behandelt man dasselbe nun mit wenig Wasser, so löst sich das Chlorür auf und das Monoxyd geht in das sogenannte Hydrat über.

Das Bariummonoxyd hat besonders dadurch Interesse, weil es das Material zur Darstellung des Hydriummonoxyds ist.

Lässt man nämlich auf Bariummonoxyd gewisse Hydriumsalze einwirken, so bilden sich die entsprechenden Bariumsalze und das Oxygen des Bariummonoxyds vereinigt sich mit dem Hydrium des Salzes zu Hydriummonoxyd: Ba O u. H Cl giebt Ba Cl u. H O. — Wir werden hier auf diesen interessanten Körper, dessen schon Seite 106 Erwähnung geschah, etwas näher eingehen.

Hydriummonoxyd: H O. Das geeignetste Hydriumsalz zur Darstellung dieser Verbindung ist das Hydriumsilicofluorid, weil das entstehende Bariumsilicofluorid in Wasser unlöslich ist und daher leicht von dem Hydriummonoxyd getrennt werden kann. Man rührt Bariummonoxyd zu einem dünnen Brei an und trägt das so erhaltene Hydrat nach und nach unter sorgfältiger Vermeidung alles Erwärmens in durch Eis abgekühltes wässriges Hydriumsilicofluorid ein. Das sich bildende Bariumsilicofluorid scheidet sich als weisser Niederschlag ab, und die überstehende Flüssigkeit ist nun als eine Lösung von Hydriummonoxyd in Wasser zu betrachten. Diese Flüssigkeit bringt man unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zur Concentration und erhält so das Hydriummonoxyd als eine ölartige Flüssigkeit von 1,452 specifischem Gewicht.

Im luftleeren Raum verdampft das Hydriummonoxyd ohne Zersetzung zu erleiden. Ueber 15° spaltet es sich in Wasser und Oxygen. Wird es erwärmt, so tritt stürmische Gasentwicklung ein, welche unter Umständen einen explosionsartigen Verlauf annehmen kann. — Mit Wasser lässt es sich in jedem

Verhältniss mischen, die wässrige Lösung ist viel beständiger als das reine Oxyd. — Wird das Oxyd auf die Haut gebracht, so erzeugt es einen weissen Fleck und nach einiger Zeit heftiges Jucken. Die wässrige Lösung hat einen herben Geschmack. Pflanzenfarben werden von ihr wie durch Chlor zerstört, gebleicht.

Das Hydriummonoxyd giebt an oxydirbare Körper überhaupt sehr leicht einen Theil des Oxygens ab, so wird dadurch z. B. Hydriumsulfit in Hydriumsulfat, Bleisulfür in Bleisulfat übergeführt. Versetzt man die Lösung von Barium-, Calcium-, Strontiumsalzen mit Hydriummonoxyd, so scheiden sich die entsprechenden Monoxyde in Verbindung mit Wasser als krystallinische Niederschläge aus.

In Berührung mit gewissen andern Körpern bietet das Hyriummonoxyd ganz räthselhafte Erscheinungen dar. Kalium, Natrium, Zink, Arsentrioxyd, Antimontrisulfid z. B. nehmen nur einen Theil des Oxygens des Hydriummonoxyds auf, während ein Theil als Gas entweicht. Wieder andere Körper leiten die Zersetzung des Hydriummonoxyds in Wasser und Oxygen ein, ohne selbst die geringste Veränderung zu erleiden. Solche Körper sind: Gold, Platin, Silber sowie mehrere Metalloxyde z.B. Mangan- und Bleimonoxyd. Dagegen tritt, wenn das Hydriummonoxyd mit den Oxyden der elektronegativen Metalle wie Gold, Platin, Silber in Berührung kommt, nicht nur die Hälfte des Oxygens, des Hydriummonoxyds, sondern auch das Oxygen der Oxyde im freien Zustand auf. (Die Reaction ist in allen diesen Fällen sehr heftig). Fügt man zu mit Hydriumsulfat versetztem Hydriummonoxyd Manganmonoxyd, so entweicht nicht bloss ein Theil des Oxygens des Hydriummonoxyds, sondern auch die Hälfte des Manganmonoxyds, so dass das Endresultat der Einwirkung Wasser, Mangansulfat und Oxygen ist. — Höchst merkwürdig ist noch das Verhalten des Hydriummonoxyds gegen Hydriumsalze. Fügt man nämlich zu Hydriummonoxyd, welches so weit erwärmt wurde, dass seine Zersetzung beginnt, irgend ein Hydriumsalz, so wird dadurch der Zersetzung sofort Einhalt gethan. Führt man hierauf durch successive Zugabe von Natriumhydrat das Hydriumsalz in Natriumsalz über, so beginnt die Zersetzung von Neuem. — Es scheint daher, dass das Hydriummonoxyd wirklich mit den Hydriumsalzen in chemische Wechselwirkung tritt; aber über die Natur der daraus hervorgehenden Verbindungen ist man völlig im Unklaren.

β. Schwefel und Barium.

Bariumsulfür: $Ba_2 S$; Einfachschwefel-Barium: [*Ba S*]. Diese dem Bariumoxür entsprechende Verbindung wird erhalten durch Einwirkung von Hydriumsulfür auf Bariumoxür in der Glühhitze: $B_2 O$ u. $H_2 S$ giebt $H_2 O$ u. $B_2 S$, oder durch Reduction des Bariumsulfats mittels Kohle: $Ba_2 S O_4$ u. 4 C geben $B_2 S$. — (Auf diesem Process beruht die gewöhnliche Methode zur Darstellung des Schwefelbariums. 6 Gwthe. fein gepulverter Schwerspath: $Ba_2 S O_4$, werden innig mit 1 Gwth. Kohlenpulver und 2 Gwthn. Harz oder Mehl gemengt starker Rothgluth ausgesetzt. Nachdem die Masse (bei Luftabschluss) erkaltet, wird sie mit heissem Wasser ausgelaugt).

Wenn ganz rein, so ist das Bariumsulfür eine weisse lose zusammenhängende oder krystallinische Masse. Mit Wasser vereinigt es sich unter starker Erhitzung zu löslichem Oxysulfür: Ba_2 S u. H_2 O giebt 2 Ba H, ($S_{1/2}$ $O_{1/2}$). In dem Bariumoxysulfhydrat vertreten sich jedoch Schwefel und Oxygen in wechselnden Mengen. Behandelt man das Bariumsulfür mit weniger Wasser als zur vollständigen Lösung nothwendig ist, so findet sich in Lösung ein schwefelreiches, im Rückstand dagegen ein oxygenreiches Oxysulfür, und zwar deshalb, weil das Bariumsulfhydrat in Wasser viel leichter löslich ist als das Bariumhydrat. Dampft man die Lösung des Oxysulfhydrats zur Krystallisation ein, so scheiden sich je nach der Comcentration Krystalle mit verschiedenem Schwefelgehalt aus. So wurden z. B. tafelförmige Krystalle analysirt, deren Zusammensetzung sich durch die Formel: $Ba_8 H_8$, $S_3 O_5 + 24 H_2 O$ geben lässt. Wird diese Formel durch 8 dividirt, so erhält man: Ba H, ($S_{3/8}$ $O_{5/8}$) + 3 H_2O, d. h. ein Oxysulfür, in welchem sich $\frac{3}{8}$ Mgt. Schwefel und $\frac{5}{8}$ Mgt. Oxygen zu 1 Aequivalent eines Diods ergänzen. Als atomistische Formel hat man für diese Verbindung: [3 *Ba S*, *B O* + 28 *H O*] aufgestellt. — Durch weiteres Eindampfen der Mutterlauge, aus welcher sich die so eben erwähnten Krystalle ausgeschieden haben, werden körnige Krystalle erhalten, welche nach der Analyse auf 1 Mgt. Bariumsulfür 6 Mgte. Wasser enthalten sollen, weshalb man ihnen die atomistische Formel: [$Ba\ S + 6\ H_2\ O$] gegeben hat. Es ist aber höchst wahrscheinlich, dass diese Krystalle nicht 6, sondern 7 Mgte. Wasser enthalten; denn dann wäre ihre Zusammensetzung durch: Ba H, ($S_{1/2}$ $O_{1/2}$) + 3 H_2 O gegeben, eine Zusammensetzung, welche mit der Formel: Ba H, ($S_{3/8}$ $O_{5/8}$) + 3 H_2 O vollkommen harmonirt.

Wird mit Wasser zu Brei angerührtes Bariumsulfür mit überschüssigem Hydriumsulfür behandelt, so schiessen aus der Lösung Krystalle des Sulfhydrats an, welche ebenfalls 3 Mgte. Krystallwasser enthalten: Ba H, S + 3 H_2 O. Beim Erwärmen verlieren die Krystalle das Wasser und werden weiss.

Durch Behandeln der heissen wässrigen Lösung mit Schwefel entstehen schwefelreichere Verbindungen, bis zuletzt endlich Bariumtetrasulfosulfat: Ba_2S S_4 entsteht.

Das Bariumsulfhydrat ist der Ausgangspunkt zur Darstellung der meisten Bariumverbindungen. Bariumsulfhydrat mit Hydriumchlorür oder Hydriumnitrat behandelt, giebt Bariumchlorür oder Bariumnitrat und Hydriumsulfür.

Die Verbindungen des Bariums mit Selen oder Tellur sind die vollkommensten Analoga der entsprechenden Schwefel- und Oxygenverbindungen.

c. Barium und die elektronegativen Triode.

Bariumphosphür wird neben Bariumphosphat erhalten, wenn über rothglühendes Bariumoxür Phosphordämpfe geleitet werden. Es ist eine braunschwarze metallisch glänzende Masse giebt mit Wasser Hydriumphosphür und Bariumphosphot.

Ueber das Verhalten des Bariums zu den übrigen Trioden fehlen alle Angaben.

a. Mondiodsalze.

Bariumchlorot: $BaClO$; unterchlorigsaurer Baryt: [BaO, ClO]. Nur in Lösung bekannt; entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Bariumhydratlösung in der Kälte.

Bariumchlorat: $BaClO_3$; chlorsaurer Baryt: [BaO, ClO_5]. Es entsteht neben dem Bariumchlorür wie das entsprechende Kaliumsalz durch Einleiten von überschüssigem Chlor in erwärmte Bariumhydratlösung. Da aber beide Salze in Wasser gleich löslich sind, so kann das Bariumchlorat nicht durch Krystallisation von dem Bariumchlorür getrennt werden. In reinem Zustand erhält man das Bariumchlorat entweder durch Versetzen von Hydriumchlorat mit Bariumhydrat oder dadurch, dass man eine Lösung von Kaliumchlorat mit einer Lösung von Ammoniumsulfat versetzt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das entstandene Ammoniumchlorat löst und das Bariumsulfat ungelöst lässt. Das Ammoniumchlorat wird dann mit einer Lösung von Bariumhydrat behandelt; es entweicht Ammoniak und zurück bleibt Bariumchlorat. — Es ist in 4 Gwthn. Wasser löslich; sehr wenig in Alkohol, färbt aber dessen Flamme dennoch intensiv grün. Findet in der Feuerwerkerei zuweilen zu Grünfeuersätzen Anwendung.

Bariumbromat: $BaBrO_3$. — Wird Brom in Bariumhydratlösung eingetragen, so scheidet sich dieses Salz als sehr schwerlösliches krystallinisches Pulver aus.

Bariumiodat: $BaIO_3$; ist dem vorigen Salz ganz ähnlich.

b. Didiodsalze.

α. Mit Schwefel.

Bariumsulfit: Ba_2SO_3; schwefligsaurer Baryt: [BaO, SO_2]. In Wasser sehr schwer löslich; wird durch Wechselzersetzung von Natriumsulfit und Bariumnitrat oder Bariumchlorür als Niederschlag erhalten.

Bariumsulfat: Ba_2SO_4; schwefelsaurer Baryt: [BaO, SO_3]. Dieses Salz kommt als Mineral, Schwerspath, an manchen Orten in beträchtlicher Menge vor. Künstlich kann es auf verschiedene Weise erhalten werden:

1) Schwefeltrioxydgas vereinigt sich mit Bariumoxür unter heftigem Erglühen: Ba_2O u. SO_3 giebt Ba_2SO_4.

2) Schwefeldioxydgas vereinigt sich unter Erglühen mit Bariummonoxyd: $2\,Ba_2O$ u. SO_2 giebt Ba_2SO_4.

3) Bariumsulfür geht an der Luft geglüht in Bariumsulfat über: Ba_2S u. $4\,O$ giebt Ba_2SO_4.

4) Eine Lösung von Bariumsulfit absorbirt Oxygen: Ba_2SO_3 u. O geben Ba_2SO_4.

5) Eine Lösung von Bariumhydrat und Hydriumsulfat giebt Wasser und Bariumsulfat: $2\,BaH, O$ u. H_2SO_4 giebt $2\,H_2O$ u. Ba_2SO_4.

6) Lösliche Bariumsalze geben mit einem löslichen Sulfat durch Umsetzung Bariumsulfat und die entsprechenden Salze, z. B.: 2 B Cl u. $Na_2 S O_4$ giebt 2 Na Cl u. $Ba_2 S O_4$.

Das Bariumsulfat ist in Wasser so gut wie unlöslich. Künstlich erhalten, besonders als Niederschlag beim Vermengen der wässrigen Lösung eines Bariumsalzes mit der Lösung eines Sulfats, ist es ein blendend weisses Pulver; in starker Glühhitze schmelzbar. Das natürlich vorkommende Sulfat bildet häufig grosse wohl ausgebildete Krystalle des rhombischen Systems von 4,4 specifischem Gewicht. (Hiervon hat das Mineral den Namen).

Wie oben beim Bariumsulfür schon erwähnt, wird das Bariumsulfat durch Glühen mit reducirenden Körpern, vor allem mit Kohle, in Bariumsulfür übergeführt. — Wird es fein gepulvert mit Natriumcarbonat zusammengeschmolzen, so entsteht Natriumsulfat und Bariumcarbonat. Durch Behandeln mit Wasser wird der geschmolzenen Masse das Natriumsulfat entzogen und es hinterbleibt Bariumcarbonat. Diese Umsetzung geht auch schon durch Behandlung des Bariumsulfats, besonders des künstlich erzeugten, mit einer kochenden concentrirten Lösung von Natriumcarbonat vor sich. Umgekehrt aber geht Bariumcarbonat, wenn es längere Zeit mit Natriumsulfatlösung in Berührung bleibt, theilweise wieder in Bariumsulfat über. — Bariumhydrat geht beim Kochen mit einer Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfat vollständig in Bariumsulfat über und in der Lösung befindet sich reines Natrium- oder Kaliumhydrat. — Wir haben oben schon angeführt, dass hierauf eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung des chemisch reinen Natrium- und Kaliumhydrats beruht.

Barium-Hydriumsulfat: $Ba H, S O_4$. Durch Hydriumsalze wird das Bariumsulfat im Allgemeinen so gut, wie nicht verändert. Siehe oben S. 147. Wird es aber mit kochendem Hydriumsulfat behandelt, so entsteht Barium-Hydriumsulfat, welches sich dem Hydriumsulfat beimengt. Lässt man erkalten, so scheidet es sich daraus als weisses Pulver ab, und aus der Mutterlauge schiessen beim längern Stehen an der Luft Krystalle der Formel: $Ba H, S O_4 + H_2 O$ an. Durch Wasser wird das Barium-Hydriumsulfat zersetzt; es bildet sich unlösliches Bariumsulfat und Hydriumsulfat geht in Lösung über.

Anomale Sulfate.

Bariumsulfosulfat: $Ba_2 S (S O_3)$; dithionigsaurer Baryt: [$Ba O, S_2 O_2$]. Schwerlöslich; wird durch Wechselzersetzung eines löslichen Bariumsalzes und einer concentrirten Lösung von Natriumsulfosulfat erhalten.

Monobariumsulfosulfat: $Ba, S (S O_3)$; tetrathionsaurer Baryt; [$Ba O, S_4 O_5$]. Dem vorigen Salz wird durch Iod die Hälfte des Bariums entzogen. Es kann in schönen Krystallen der Formel: $Ba S (S O_3) + H_2 O$ erhalten werden.

Monobariumsulfit: $Ba S O_3$; dithionsaurer Baryt: [$Ba O, S_2 O_5$]. Wird durch Wechselzersetzung von wässrigem Monomangansulfit und Bariumsulfhydrat erhalten. Es scheidet sich unlösliches Mangansulfür ab, und in

Lösung bleibt unser Bariumsalz, welches daraus in Krystallen erhalten werden kann.

Bariumpentathionat; pentathionsaurer Baryt: [$Ba\,O$, $S_5\,O_5$]? Leitet man in Wasser zu gleicher Zeit Schwefeldioxyd und Hydriumsulfür, so scheidet sich Schwefel aus und in Lösung befindet sich eine Verbindung, welche Lackmus röthet, also ein Hydriumsalz. Giebt man zu der Lösung so lange Bariumhydrat, bis Lackmus nicht mehr geröthet wird, so hat sich ein Bariumsalz gebildet, in welchem auf 2 Mgte. Barium 5 Mgte. Schwefel und 6 Mgte. Oxygen enthalten sein sollen und man hat ihm daher die atomistische Formel: [$Ba\,O$, $S_5\,O_5$] gegeben. Es wird angenommen, dass in dem Salze an 1 Atom Bariumoxür 1 Atom eines Säureanhydrids angelagert sei, welches aus 5 Atomen Schwefel und 5 Atomen Oxygen bestehe!!! und nennt das hypothetische Anhydrid nach den 5 Atomen Schwefel: Pentathionsäure. — Durch Vermischen der wässrigen Lösung von Bariumpentathionat mit Alkohol wurden Krystalle erhalten, welchen die atomistische Formel: [$Ba\,O$, $S_5\,O_5$, $2\,H\,O$] entsprechen soll.

Aus der Zusammensetzung des Bariumsalzes schliesst man auf die des durch die Wechselwirkung von Hydriumsulfür und Schwefeldioxyd entstandenen Hydriumsalzes und giebt demnach seine atomistische Zusammensetzung durch die Formel: [$H\,O$, $S_5\,O_5$].

Die Verbindung entsteht höchst wahrscheinlich auch bei der Wechselwirkung von Hydriumsulfür- und Schwefeldioxydgas. Siehe Seite 152.

Das Hydriumpentathionat oder die Pentathionsäure hat ganz merkwürdige Eigenschaften. — Die concentrirte wässrige Lösung giebt beim Erhitzen zuerst Hydriumsulfür, dann Schwefeldioxyd aus und im Rückstand bleibt Schwefel und Hydriumsulfat. Auch bei Zusatz von Hydriumchlorür entweicht aus der wässrigen Lösung Hydriumsulfür. Ueber das eigentliche Wesen dieser Verbindung ist man noch ganz im Unklaren und es ist daher bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse der atomistischen Formeln der Pentathionsäure so wie des pentathionsauren Baryts und der pentathionsauren Salze im Allgemeinen durchaus kein Werth beizulegen.

β. Mit Selen.

Das Bariumselenit: Ba_2SeO_3 und Bariumselenat: Ba_2SeO_4 haben mit den entsprechenden Schwefelverbindungen die grösste Aehnlichkeit und sind wie diese durch Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet.

γ. Mit Tellur.

Die Bariumsalze des Tellurs sind von den vorigen etwas verschieden. Der Niederschlag, welcher beim Vermischen von löslichen Telluraten mit einem löslichen Bariumsalz erhalten wird, ist zuerst voluminös, und nach dem Trocknen eine weisse pulvrige Masse, welcher die Formel: $Ba_2\,Te\,O_4 + 3\,H_2\,O$ entspricht; in Wasser ist das Tellurat nicht so unlöslich wie das Selenat und Sulfat. — Das Barium-Hydriumtellurat: $Ba\,H$, $Te\,O_4 + 3\,H_2\,O$ enthält ebenfalls 3 Mgte. Krystallwasser und ist in Wasser ziemlich löslich.

δ. Mit Carbon.

Bariumcarbonat: $Ba_2\,C\,O_3$; kohlensaurer Baryt: [$Ba\,O,\,C\,O_2$]. Kommt in der Natur als Witherit krystallisirt vor; specifisches Gewicht: 4,33. — Entsteht künstlich durch Vereinigung von Carbondioxyd und Bariumoxür oder Bariumhydrat (im letztern Fall unter Wasserbildung): 2 Ba H, O u. $C\,O_2$ giebt $H_2\,O$ u. $Ba_2\,C\,O_3$ oder, und zwar am gewöhnlichsten durch Wechselwirkung einer Bariumsalzlösung mit einem löslichen Carbonat, wobei sich unlösliches Bariumcarbonat als weisser Niederschlag abscheidet: 2 Ba Cl u. $Na_2\,C\,O_3$ geben 2 Na Cl u. $Ba_2\,C\,O_3$. (Gewöhnliche Methode der Darstellung).

Als Witherit kommt das Bariumcarbonat in wohl ausgebildeten stumpfen Rhomboëdern vor; künstlich erhalten ist es ein weisses, zartes, fast vollkommen unlösliches Pulver (1 Gwth. Bariumcarbonat löst sich in 1400 Gwthn. Wasser); in heftiger Glühhitze schmelzbar, wobei es sich nach und nach in Bariumoxür und Carbondioxyd spaltet. Das Bariumcarbonat ist trotz seiner Schwerlöslichkeit giftig, da es durch den sauern Magensaft in lösliche Bariumsalze übergeführt wird.

Es wurde oben schon bemerkt, dass beim Behandeln von Bariumcarbonat mit einer kalten Natriumsulfatlösung das erstere theilweise in Bariumsulfat übergeht, und dass sich umgekehrt beim Kochen von Bariumsulfat mit einer Natriumcarbonatlösung, Bariumcarbonat bildet. Ebenso geht, wenn Bariumcarbonat mit Ammoniumchlorür übergossen wird, je nach Verhältniss der auf einander einwirkenden Salze ein grösserer oder geringerer Theil des Bariums als Bariumchlorür in Lösung. Wird Bariumcarbonat mit Ammoniumchlorürlösung gekocht, so entsteht unter Entweichen von Ammoniak und Carbondioxyd leicht lösliches Bariumchlorür.

Leitet man zu in Wasser zertheiltem Bariumcarbonat Carbondioxyd, so bildet sich lösliches Barium-Hydriumcarbonat: Ba H, $C\,O_3$. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung zerfällt es wieder in Wasser, Carbondioxyd und gewöhnliches Bariumcarbonat. — Wird die Lösung eines Bariumsalzes mit Natrium-Hydriumcarbonat versetzt, so bildet sich auch hier Barium-Hydriumcarbonat. Beim Kochen der Lösung entsteht dann unter Entwicklung von Carbondioxyd ein weisser Niederschlag von gewöhnlichem Carbonat.

Das künstlich bereitete Bariumcarbonat findet in den Laboratorien sehr häufig besonders bei analytischen Untersuchungen, oder wenn aus irgend einer Lösung Hydriumsulfat entfernt werden soll, Anwendung. — Der in der Natur vorkommende Witherit dient als Material zur Darstellung verschiedener Bariumsalze.

Bariumsulfocarbonat: $Ba_2\,C\,S_3$. Es entsteht durch Behandeln von Bariumsulfhydratlösung mit Carbondisulfid. Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz in Krystallen an.

ε. Mit Silicium.

Bariumoxür kann mit Siliciumdioxyd in jedem Verhältniss zusammengeschmolzen werden. Verbindungen nach festen Verhältnissen sind noch nicht bekannt.

Wird die Lösung eines Bariumsalzes mit Natriumsilicatlösung versetzt, so entsteht ein voluminöser Niederschlag von Bariumsilicat.

c. Tridiodsalze.

α. Mit Nitrogen.

Bariumnitrat: Ba N O_3; salpetersaurer Baryt: [*Ba O, N* O_5]. Wird durch Behandeln von Bariumsulfhydrat mit verdünntem wässrigen Hydriumnitrat unter Entwicklung von Hydriumsulfür oder durch Wechselzersetzung von Bariumcarbonat und Hydriumnitrat erhalten.

Aus der wässrigen concentrirten Lösung schiessen beim Verdunsten durchscheinende Oktaëder von 3,18 specifischem Gewicht an. Sie verknistern beim Erwärmen, sind leicht schmelzbar und werden durch Glühhitze in Bariumoxür, Nitrogen und Oxygen zersetzt. — In Wasser ziemlich leicht löslich (1 Gwth. bei 15° in 15 Gwthn., bei 100° in 3 Gwthn. Wasser). In Alkohol unlöslich.

Findet in den Laboratorien besonders in der Analyse als Reagens auf Sulfate häufig Anwendung. In der Feuerwerkerei dient es zur Darstellung der Grünfeuersätze.

β. Mit Phosphor.

Bariumphosphot; unterphosphorigsaurer Baryt. Entsteht neben Hydriumphosphür bei der Einwirkung von Wasser auf Bariumphosphür, oder durch Behandlung von Bariumhydrat mit Phosphor, wobei sich neben Bariumphosphot noch Bariumphosphat und Hydriumphosphür bildet. — Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Aus den concentrirten Lösungen können im Vacuum Krystalle der Formel: Ba H_2 P O_2 erhalten. Beim Erhitzen werden dieselben unter Entwicklung von Hydriumphosphür zersetzt.

Bariumphosphit. Durch Behandeln von Bariumhydrat mit Hydriumphosphit erhalten. Kleine körnige Krystalle, welche in der Hitze unter Entwicklung von Hydriumphosphür und Hydrium zersetzt werden.

Monobariumphosphat: Ba P O_3. — Vermischt man eine Lösung von Monohydriumphosphat mit einer Lösung von Bariumchlorür, so schiessen aus der Lösung nach einiger Zeit schiefe rhombische Prismen der Formel: Ba P O_3 + H_2 O an. — Durch anhaltendes Kochen mit Wasser geht das Salz in lösliches Barium-Dihydriumphosphat über.

Tribariumphosphat: Ba_3 P O_4; Drittelphosphorsaurer Baryt: [3 *Ba O, P* O_5]. Wird ein lösliches Bariumsalz mit Trinatriumphosphat vermischt, so scheidet sich dieses Phosphat als weisser flockiger Niederschlag ab.

Dibarium-Hydriumphosphat: Ba_2 H, P O_4; gewöhnlicher phosphorsaurer oder auch neutraler phosphorsaurer Baryt: [2 *Ba O, P* O_5 + *H O*]. Es entsteht als weisser krystallinisch schuppiger Niederschlag, wenn zu der Lösung eines Bariumsalzes Dinatrium-Hydriumphosphat gefügt wird. — (Mit Hydriumsalzen behandelt entsteht lösliches Ba-

rium-Dihydriumphosphat; ebenso geht es durch Behandlung mit einer kochenden Lösung von Ammoniumchlorür unter Entwicklung von Ammoniak in Barium-Dihydriumphosphat und Bariumchlorür über.

Barium-Dihydriumphosphat: $Ba H_2 P O_4$. Wird das vorige Salz mit Hydriumphosphat behandelt, so schiesst aus der dadurch erhaltenen Lösung beim Erkalten dieses Phosphat in Krystallen an.

Tetrabariumphosphat: $Ba_4 P_2 O_7$. Dieses Salz scheidet sich beim Vermischen der Lösung eines Bariumsalzes mit dem entsprechenden Natriumphosphat als weisser Niederschlag aus.

γ. Mit Arsen.

Bariumarsenit entsteht als gallertartiger Niederschlag beim Vermischen der Lösung eines Bariumsalzes mit Natriumarsenit. Bariumhydratlösung giebt mit wässrigem Hydriumarsenit einen flockigen Niederschlag, welchem die Formel: $Ba_4 As_2 O_5 + 4 H_2 O$ entspricht.

Tribariumarsenat: $Ba_3 As O_4$. Versetzt man Barytwasser mit Hydriumarsenat, so scheidet sich dieses Salz als unlöslicher weisser Niederschlag ab.

Dibarium-Hydriumarsenat: $Ba_2 H, P O_4$. Wird durch Vermischen des entsprechenden Natriumarsenats mit Bariumchlorürlösung als krystallinischer Niederschlag mit 1 Mgt. Krystallwasser erhalten.

Die Bariumsulfarsenite, und -sulfarsenate sind den entsprechenden Natriumverbindungen völlig ähnlich.

δ. Mit Antimon.

Die Bariumantimonate sind den Bariumsalzen sehr ähnlich. Sie sind sämmtlich in Wasser schwer oder ganz unlöslich und werden durch Umsetzung der entsprechenden Kaliumsalze mit löslichen Bariumsalzen erhalten.

Bariumsulfantimonat: $Ba_3 Sb S_4 + 3 H_2 O$; farblose lösliche Krystalle; bräunen sich an der Luft unter Zersetzung, indem sich Antimontrisulfid bildet.

ε. Mit Boron.

Beim Vermischen von Dinatriumboratlösung mit einer Bariumsalzlösung entsteht ein flockiger Niederschlag, welcher zu einem zarten Pulver, entsprechend der Formel: $Ba_2 B_4 O_7 + 2 H_2 O$ eintrocknet. Beim Erhitzen entweicht Wasser und es hinterbleibt: $Ba_2 B_4 O_7$.

Strontium.

Mgt: 43,8 = Sr; Atgt: 43,8 = [*Sr*].

Das Strontium ist ein dem Barium in jeder Beziehung höchst ähnliches Metall.

Vorkommen. Im Ganzen genommen ist das Strontium ein nicht sehr verbreitetes Element. Sein hauptsächlichstes Vorkommen ist als Sulfat und Carbonat; ausserdem findet es sich spurenweise in vielen Mineralien und auch in einigen Mineralwässern.

Geschichte. Das Strontium wurde 1808 von *Davy*, wie das Barium und Natrium, durch Elektrolyse des Strontiumhydrats erhalten. In der neuesten Zeit stellte es *Bunsen* durch Elektrolyse des geschmolzenen Strontiumchlorürs dar und beschrieb seine Eigenschaften näher.

Eigenschaften. Das Strontium ist messinggelb, härter wie Blei, ductil, von 2,5 specifischem Gewicht, schmilzt in der Rothgluth, entzündet sich an der Luft erhitzt und verbrennt mit glänzendem Lichte zu Strontiummonoxür; an völlig trockner Luft unveränderlich, an feuchter Luft dagegen läuft es sehr schnell an; zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur; in Chlorgas verbrennt es zu Strontiumchlorür.

Das Strontiumgas verbrennt, wenn es mit andern Gasen gemengt ist, mit intensiv rothem Lichte. Die meisten Strontiumverbindungen ertheilen daher verbrennenden Gasen eine carminrothe Färbung. (Löst man Strontiumverbindungen in Weingeist, so verbrennt derselbe mit rother Flamme).

Seinen Namen erhielt dieses Metall von dem Mineral Strontianit, welches nach dem Dorfe Strontian, in dessen Nähe man es zuerst aufgefunden, benannt wurde.

a. Strontium und die elektronegativen Monode.

Strontiumchlorür: Sr Cl; Chlorstrontium. Wird ganz auf dieselbe Weise wie das Bariumchlorür gewonnen. — Es ist leicht schmelzbar; sein specifisches Gewicht ist ungefähr 2,8. — Aus der heissen concentrirten Lösung krystallisirt das Salz mit 3 Mgtn. Krystallwasser: $SrCl + 3\,H_2O$. — In Wasser sehr leicht löslich, an der Luft zerfliesslich; auch in Alkohol löslich. Da Bariumchlorür in Alkohol fast ganz unlöslich ist, so können mittels desselben Strontiumchlorür und Bariumchlorür, wenn sie mit einander gemengt sind, getrennt werden. (Hierauf beruht eine Methode zur quantitativen Trennung beider Chlorüre).

Elektrolyse des Strontiumchlorürs, Darstellung des Strontiums.

Man bedient sich hierzu der Figur 150 abgebildeten Vorrichtung. *tt* ist ein Porzellantiegel, welcher das geschmolzene Strontiumchlorür enthält. Die Kathode *kk'* wird durch einen Eisendraht gebildet, dessen Ende *k* sich in dem Innern einer Thonpfeife befindet. Das Strontium, welches sich bei *k* ausscheidet, sammelt sich, da es specifisch leichter ist als das Strontiumchlorür, an der Oberfläche desselben an und würde bei Luftzutritt immer wieder verbrennen. Diess zu verhindern ist der Zweck der Thonpfeife. Man thut gut, bevor man den Strom schliesst, die atmosphärische Luft aus der Pfeife zu verdrängen. Um diess zu bewerkstelligen, setzt man am Ende *b* des Pfeifenrohrs mittels eines durchbohrten Korkes eine Glasröhre an, welche bei *c* durch einen Kork geschlossen ist. In

diesem Korke befindet sich eine engere mit einem Kautschuckschlauch versehene Glasröhre. Der Eisendraht, welcher ebenfalls den Kork bei *c* durchdringt, wird einigemal um das Glasröhrchen bei *d* gewunden, und nachdem er so gerichtet ist, dass sich sein Ende *k* genau in der Mitte des Pfeifenkopfes befindet, bei *e* durch Bedecken mit dickem Gypsteig befestigt, um ihn in dieser Stellung zu erhalten. Um die Luft aus der Pfeife zu verdrängen, lässt man durch den Kautschuckschlauch in die Pfeife einen Strom ganz trocknes Hydriumgas eintreten, taucht den Kopf der Pfeife in das geschmolzene Chlorür, löst den Kautschuckschlauch von dem Entwicklungsapparat ab, senkt den Kopf, so weit wie es die Figur zeigt, in das geschmolzene Chlorür und verschliesst den Kaustchuckschlauch durch eine Klemme. * — Um die Berührung des ausgeschiedenen Strontiums mit der Wandung der Thonpfeife zu verhindern, wodurch das Strontium siliciumhaltig werden würde, überzieht man die innere Wandung des Pfeifenkopfes mit einer dünnen Lage Graphit, welcher zuvor in Pulverform mit einer verdünnten Strontiumchlorürlösung zu einem dicken Brei angerührt wurde, lässt den Graphit zuerst an der Luft trocknen und erhitzt dann den Kopf bis zum Glühen. — Die Anode *a*, an welcher das Chlor auftritt, besteht aus Gaskohle, welche an einem Eisendraht *a'* befestigt ist. — Sobald der Strom geschlossen wird (3 bis 4 Bunsen'sche Elemente sind völlig ausreichend) beginnt die Zersetzung, welche sich an der Anode durch eine lebhafte Chlorentwicklung zu erkennen giebt, und man hat von nun an nur dafür zu sorgen, dass das Strontiumchlorür im Fluss bleibe. Wenn man nach etwa einer Stunde den Strom unterbricht, das Feuer aus dem Ofen nimmt, und nach dem völligen Erkalten den Tiegel nebst der Pfeife zerschlägt, so findet man den Eisendraht mit einem Strontiumregulus umgeben. **

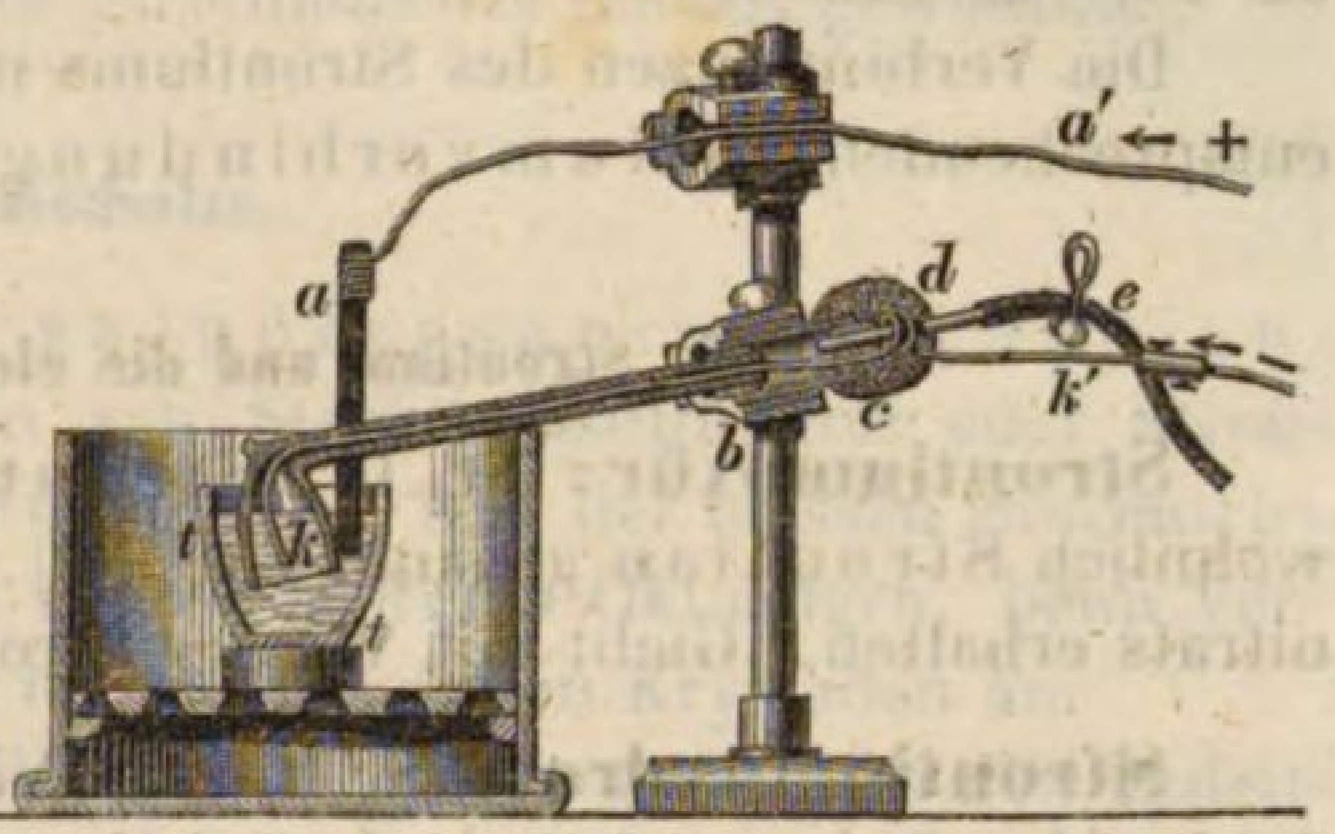


Fig. 150.

* Noch einfacher möchte es sein, die Luft aus der Pfeife, statt mittels Hydrium, dadurch zu verdrängen, dass man in dem obern Theil des Pfeifenkopfes etwas Paraffin anbrächte. Dieses würde sich, wenn die Pfeife in das geschmolzene Chlorür eingetaucht wird, verflüchtigen und so die Luft durch den Kautschuckschlauch austreiben, worauf derselbe durch eine Klemme zu verschliessen wäre.

** Zuweilen bildet sich durch die Berührung des Strontiums mit der Pfeifenwandung (Aluminiumsilicat) Strontiumsilicür, welches sich dem geschmolzenen Chlorür beimengt. Solches Chlorür entwickelt dann, mit Hydriumchlorür übergossen, lebhaft Hydriumsilicür.

Ganz besonders geeignet ist diese Methode der Elektrolyse zu Gewinnung des Lithiums aus Lithiumchlorür. Man verfährt ganz auf dieselbe Weise wie bei der Darstellnng des Strontiums.

Barium konnte nach dieser Methode nicht erhalten werden. Ein Haupthinderniss bildete die grosse Schwerschmelzbarkeit desselben. Auch hier bildete sich Bariumsilicür, welches mit Hydriumchlorür Hydriumsilicür entwickelte.

Mischungsgewicht des Strontiums. Durch die Analyse des Strontiumchlorürs mittels Silbernitrat wurde das Mischungsgewicht des Strontiums als 43,8 gefunden.

Die Verbindungen des Strontiums mit Brom, Iod und Fluor sind den entsprechenden Bariumverbindungen in jeder Beziehung ähnlich.

b. Strontium und die elektronegativen Diode.

Strontiumoxür: Sr_2 O; Strontiumoxyd, Strontianerde, gewöhnlich Strontian genannt: [*Sr O*]. Wird durch Glühen des Strontiumnitrats erhalten. Giebt mit Wasser Strontiumhydrat.

Strontiumhydrat: Sr H, O. Wird wie das Bariumhydrat gewonnen. Beide, das Oxür und Hydrat sind den entsprechenden Bariumverbindungen ganz ähnlich. Letzteres schiesst aus der wässrigen Lösung mit 4 Mgtn. Wasser an: Sr H, O + 4 H_2O.

Strontiumsulfür: Sr_2 S. Wird wie das Bariumsulfür aus dem Strontiumsulfat erhalten. — Verhält sich zu Wasser genau wie das Bariumsulfür. Das Strontiumsulfhydrat: Sr H, S ist das Material zur Darstellung der meisten andern Strontiumverbindungen.

Ueber das Verhalten des Strontiums zu den Trioden ist so gut wie nichts bekannt.

a. Monodiodsalze.

Die hierher gehörigen Salze sind, so weit man sie kennt, die vollkommensten Analoga der entsprechenden Bariumverbindungen.

b. Didiodsalze.

Auch die Didiodsalze des Strontiums haben mit den Bariumverbindungen die grösste Aehnlichkeit. Nur das Sulfat und Carbonat sind von Interesse.

Strontiumsulfat: Sr_2 S O_4; schwefelsaurer Strontian: [*Sr O, S* O_3]. Findet sich in ausgezeichnet schönen Krystallen und in bedeutender Menge in Sicilien, als fasrige Varietät Cölestin bei Jena und noch an einigen andern Orten. Künstlich dargestellt ist das Bariumsulfat ein weisses Pulver. In Wasser fast unlöslich. (1 Gwth. braucht bei 14^0 6900 Gwthe. Wasser zur Lösung. Diese so sehr verdünnte Lösung giebt, wenn sie zu der Lösung eines Bariumsalzes gefügt wird, eine Trübung und nach einiger Zeit einen Niederschlag von Bariumsulfat, da dieses noch unlöslicher ist als das Strontiumsulfat. Durch diese Reaction kann die Lösung eines Bariumsalzes von der eines Strontiumsalzes unterschieden werden).

Der Cölestin ist das Material zur Darstellung des Strontiumsulfürs und somit für die meisten Strontiumverbindungen.

Strontiumcarbonat: Sr_2 C O_3; kohlensaurer Strontian: [*Sr O, C* O_2]. Kommt in der Natur als Strontianit im rhombischen System krystallisirt vor. Künstlich erhalten, ein weisses unlösliches Pulver.

Das natürliche Strontiumcarbonat wird hauptsächlich in Schottland bei Strontian gefunden, ausserdem in grosser Menge bei Hamm in Westphalen. Gegenwärtig wird ein grosser Theil der Strontiansalze daraus gewonnen.

c. Tridiodsalze.

Strontiumnitrat: $Sr\,N\,O_3$; salpetersaurer Strontian: [$Sr\,O,\,N\,O_5$]. Wird durch Behandeln von Strontiumsulfhydrat oder Strontiumcarbonat mittels Hydriumnitrat erhalten. — Aus der heissen concentrirten Lösung schiesst es beim Erkalten in wasserfreien Oktaëdern, beim Verdunsten der kalten wässrigen Lösung in wasserhaltigen Krystallen an.

Das wasserfreie Strontiumnitrat ist für die Lustfeuerwerkerei von Bedeutung, da es der wesentliche Bestandtheil der Rothfeuersätze ist.

Strontiumphosphate. In den Lösungen der Strontiumsalze entstehen durch wässrige Phosphate weisse Niederschläge von unlöslichen Strontiumphosphaten. Sie gleichen in jeder Beziehung den entsprechenden Bariumverbindungen.

Die übrigen hierher gehörigen Salze gleichen ebenfalls völlig den entsprechenden Bariumverbindungen.

Calcium.

Mgt: 20 = Ca; Atgt: 20 = [*Ca*].

Vorkommen. Das Calcium gehört zu den in der Natur in grösster Menge vorkommenden Elementen. Seine Verbindungen werden in den drei Naturreichen angetroffen und sind überall von der grössten Bedeutung. Sein wichtigstes Vorkommen im Mineralreich ist als Carbonat und Sulfat, ausserdem findet es sich aber noch theils als wesentlicher, theils als unwesentlicher Bestandtheil der meisten Silicate. — Im Pflanzenreich finden sich sehr verschiedene Calciumsalze, im Thierreich kommt es hauptsächlich als Phosphat und Carbonat vor.

Geschichte. Das Calcium wurde 1808 von *Davy* durch Elektrolyse aus dem Calciumhydrat abgeschieden. *Bunsen* erhielt es in der neuesten Zeit durch Elektrolyse des Calciumchlorürs in ganz reinem Zustand.

Eigenschaften. Stahlfarbnes Metall mit einem starken Stich ins Gelbe, von 1,577 specifischem Gewicht, hart, ductil, erst in der Rothgluth schmelzbar. An trockner Luft verändert es sich nicht, beim Erhitzen aber verbrennt es mit intensiver Lichtentwicklung. Zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, läuft daher an feuchter Luft sehr schnell an. In Chlorgas verbrennt es schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit andern Gasen gemengt, verbrennt das Calcium mit rothem Lichte. Calciumverbindungen ertheilen daher den Flammen eine rothe Färbung, die aber weniger intensiv ist als das Strontium- und Lithiumroth.

a. Calcium und die elektronegativen Monode.

Calciumchlorür: Ca Cl; Chlorcalcium. — Wird am einfachsten durch Wechselzersetzung von Calciumcarbonat und Hydriumchlorür gewonnen. Die so erhaltene Lösung wird zur Trockne verdampft und das rückständige Salz durch Erhitzen entwässert.

(Ausserdem wird das Calciumchlorür in den Laboratorien noch bei sehr vielen Processen als Nebenproduct erhalten).

Das entwässerte Calciumchlorür ist eine weisse poröse Masse; in der Rothgluth schmelzbar; nach dem Erstarren durchscheinend von krystallinisch-körnigem Gefüge; specifisches Gewicht 2,2. Dem Sonnenlichte ausgesetzt erhält es die Eigenschaft, im Dunkeln einige Zeit lang zu leuchten. (Homberg'scher Phosphor). Beim Glühen an der Luft geht durch die Feuchtigkeit derselben ein geringer Theil des Calciumchlorürs in Calciumoxür über.

Das Calciumchlorür löst sich sehr leicht und unter starker Erhitzung in Wasser; auch aus der Luft zieht es mit grosser Begierde Feuchtigkeit an und muss deshalb in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. — Aus der concentrirten wässrigen Lösung schiessen Krystalle an, welche 3 Mgte. Wasser enthalten: Ca Cl + 3 H_2 O. — Diese schmelzen schon bei 100°, sind, wie das wasserfreie Salz, an der Luft zerfliesslich und lösen sich unter starker Kälteentwicklung sehr leicht in Wasser. Bei der Lösung der Krystalle findet keine chemische Reaction statt; dieselben gehen aus dem starren Zustand in den flüssigen über, was nothwendig eine Wärmebindung zur Folge hat. Wegen dieser leichten Löslichkeit ist das krystallinische wasserhaltige Calciumchlorür eines der geeignetsten Salze, welche man zu Kältemischungen anwenden kann. Durch Vermischen mit Schnee kann eine Kälte von — 48° hervorgebracht werden.*

Die Krystalle verlieren schon im Vacuo über Schwefelsäure 2 Mgte. Wasser und gehen in: Ca Cl + H_2 O über. Dampft man die wässrige Lösung rasch ein, bis ihre Temperatur auf 200° gestiegen ist, so erhält man beim Erkalten dasselbe Salz. Bei weiterem Erhitzen hinterbleibt wasserfreies Chlorür als weisse poröse Masse. In dieser Form erleidet es in den Laboratorien zum Trocknen von Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern ungemein häufig Anwendung.**

Calciumchlorür löst sich in nicht unbedeutender Menge in absolutem Alkohol; aus der heissen Lösung schiessen Krystalle an, in welchen das Krystallwasser durch Alkohol vertreten ist. — Die alkoholische Lösung brennt mit rosenrother Farbe.

Das Calciumchlorür vereinigt sich mit Ammoniak zu einem weissen Pulver, welches auf 1 Mgt. Calciumchlorür 4 Mgte. Ammoniak enthält: Ca Cl + 4 H_3N. (Es ist wahrscheinlich, dass hier dem Hydriumnitrür dieselbe Function

* Durch ein Gemenge von 400 Grm. Calciumchlorür und 300 Grm. ganz trocknen Schnee können 700 Grm. Quecksilber in 40—50 Minuten zum Erstarren gebracht werden.

** Ammoniakgas kann nicht durch Calciumchlorür getrocknet werden, da sich beide Körper chemisch mit einander vereinigen. Zum Trocknen dieses Gases dient geschmolzenes Kalium- oder Natriumhydrat oder gebrannter Kalk.

zukommt, wie dem Hydriumoxür, da wo es als Krystallwasser betrachtet wird). — In der Wärme sehr leicht zersetzbar.

Wird eine Lösung von Calciumchlorür mit Calciumhydrat gekocht, so scheiden sich beim Erkalten aus der Lösung Krystallnadeln aus, welche der empirischen Formel: $Ca_{16} Cl_4 O_6 + 32 H_2 O$ entsprechen; betrachten wir die 6 Mgte. des diodigen Oxygens als Vertreter von 12 Mgtn. des monodigen Chlors, und schreiben wir statt: O_6 in der Formel: $(O_{1/2})_{12}$, so wird dieselbe durch 16 theilbar und geht in: $Ca\,(Cl_{1/4}\,(O_{1/2})_{3/4}) + 2 H_2 O$ über. Nach dieser Formel können die Krystalle als Calciumoxychlorür betrachtet werden, in welchem $\frac{3}{4}$ des monodigen Chlors durch $\frac{3}{8}$ des diodigen Oxygens vertreten sind. — Dividiren wir die empirische Formel durch 8, so geht sie in: $Ca_2\,((Cl_2)_{1/4}\,O_{3/4}) + 4 H_2 O$ über, wonach die Verbindung als ein Calciumoxür zu betrachten wäre, in welchem $\frac{1}{4}$ Mgt. Oxygen durch $\frac{1}{2}$ Chlor vertreten ist. Die vorige Formel, nach welcher wir die Verbindung als ein Oxychlorür betrachten, verdient jedoch den Vorzug.

Das Calciumchlorür ist die zur Darstellung des Calciums geeignetste Calciumverbindung. Man verfährt dabei ganz nach derselben Methode, welche bei der Darstellung des Strontiums ausführlich beschrieben wurde. (Auch hier werden zuweilen calciumsilicürhaltige Massen erhalten, welche mit Hydriumchlorür lebhaft Hydriumsilicür entwickeln).

Calciumbromür und **Calciumiodür** sind dem Chlorür ganz ähnlich. Die wässrige Lösung des Calciumiodürs wird aber schon durch das Oxygen und Carbondioxyd der Luft zersetzt.

Calciumfluorür: $Ca F$; Fluorcalcium. Als Mineral, Flussspath, kommt das Calciumfluorür in ausgezeichneten Krystallen vor; meistens als Würfel mit Oktaëderflächen, oft mit sehr schöner Färbung. Werden die Krystalle erwärmt, so leuchten sie im Dunkeln. Als krystallinisches Pulver wird das Calciumfluorür erhalten, wenn Calciumcarbonat mit Hydriumfluorür behandelt wird. Bei der Wechselzersetzung von gelösten Calciumsalzen und gelösten Fluorüren scheidet sich das Calciumfluorür als gelatinöser Niederschlag aus. Erst in starker Glühhitze schmelzbar. Das geschmolzene Salz zeigt nach dem Erstarren krystallinisches Gefüge.

Das natürliche, so wie das künstliche Calciumfluorür ist in Wasser fast unlöslich. Wird es in Pulverform mit Hydriumsulfat bis gegen 40^0 erwärmt, so entwickelt sich Hydriumfluorür und zurück bleibt Calciumsulfat.

Der Flussspath findet sich hauptsächlich in Böhmen, Sachsen, Thüringen etc.; krystallinisch in mächtigen Gängen bei Stollberg am Harze und Steinach in Meiningen. — Er findet verschiedene Anwendung; die schön gefärbten Flussspathe werden zu Kunstsachen verarbeitet. Als Flussmittel findet er bei manchen metallurgischen Processen Anwendung und trägt hiervon seinen Namen. Ausserdem ist er das Material zur Gewinnung der Flusssäure, und somit für die Laboratorien von grosser Bedeutung. — Calciumfluorür ist ein nie fehlender Bestandtheil der Knochen und besonders des Zahnschmelzes.

Bestimmung des Mischungsgewichtes des Fluors. Das Calciumfluorür ist hierzu das geeignetste Material. Durch Behandlung von 1 Grm.

fein gepulvertem Calciumfluorür mit Hydriumsulfat und darauf folgendes Glühen werden 1,743 Grm. Calciumsulfat erhalten. — Das Mischungsgewicht des Calciumsulfats: $Ca_2 S O_4$ ist 136. — In 136 Gwthn. Calciumsulfat sind 40 Gwthe. Calcium, in 1,743 Gwthn. Calciumsulfat sind daher $\frac{1,743}{136} \cdot 40 =$ 0,512 Gwthe. Calcium. Mit diesen 0,512 Gwthn. Calcium waren demnach 1,000 — 0,512 = 0,488 Gwthe. Fluor verbunden. Da nach der Formel des Calciumfluorürs mit 1 Mgt. Calcium 1 Mgt. Fluor verbunden ist, so ergiebt sich das Mischungsgewicht des letzteren als: $\frac{0,488}{0,512} \cdot 20 = 19$.

Calciumsilicofluorid: $Ca_2 Si F_6$; Kieselfluorcalcium: [CaF, SiF_2]. Wird durch Behandlung von Calciumcarbonat mit Hydriumsilicofluorid erhalten. — In Wasser leicht löslich, durch Abdampfen der Lösung in Krystallen zu erhalten. In der Hitze zersetzbar.

b. Calcium und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Calciumoxür: Ca_2O; Calciumoxyd: [*Ca O*]. Kalkerde, gebrannter Kalk, gewöhnlicher Aetzkalk oder schlechtweg Kalk genannt. Wird stets durch starkes Glühen des Calciumcarbonats (Marmor, Kalkspath, Kalkstein) erhalten.

Das Calciumoxür ist eine weisse, erdige, im Gebläsefeuer unschmelzbare Substanz (nur im Knallgasgebläse erleidet das Oxür eine anfangende Schmelzung) von 2,3 specifischem Gewicht. An der Luft zieht es Wasser und Carbondioxyd an und zerfällt dadurch in ein weisses zartes Pulver von Calciumhydrat, vermengt mit etwas Carbonat. (Muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden).

Der Aetzkalk ist ein für das Laboratorium so wie für die Technik höchst wichtiger Körper und erleidet die mannigfachsten und ausgedehntesten Anwendungen.

Im Grossen wird der Kalk aus den gewöhnlichen Kalksteinen (mehr oder weniger reines Carbonat) durch Glühen in besondern Oefen dargestellt (Kalkbrennen). Der so erhaltene Kalk ist nicht reines Calciumoxür, sondern enthält einige fremde Einmengungen. — Reines Calciumoxür kann ausser durch Glühen von Marmor auch durch Zersetzen des Calciumnitrats in der Hitze erzeugt werden.

Calciummonoxyd; Calciumüberoxyd. Es wird mit Wasser verbunden durch Behandlung von Calciumhydrat mit Hydriummonoxyd erhalten. Es ist der entsprechenden Bariumverbindung ganz ähnlich.

Calciumhydrat: $Ca H_2 O$; Kalkhydrat: [*Ca O, H O*], gelöschter Kalk. — Wird zu 1 Gwth. Kalk ungefähr ½ Gwth. Wasser gefügt, so wird dasselbe zuerst bloss mechanisch eingesaugt, wobei die Luft unter Zischen aus dem porösen Kalk entweicht. Kurze Zeit darauf beginnt die chemische Reaction. Der Kalk erhitzt sich, wird rissig und zerfällt zu einem zarten weissen Pulver. Die Erhitzung ist um so stärker, je reiner der Kalk ist, und kann unter günstigen Verhältnissen bis zum Erglühen steigen, so dass dadurch

Schiesspulver und Holz entzündet werden kann. Kalk mit der 3fachen Wassermenge übergossen, liefert unter starkem Aufkochen eine breiige Masse von Calciumhydrat (Kalkbrei). — Wird der Kalk mit wenig Wasser befeuchtet, so zeigt er im Dunkeln lebhaftes Leuchten.

Das Calciumhydrat ist ein zartes weisses Pulver von alkalischer Reaction und von kaustischem Geschmack. — In der Glühhitze wird es unter Hinterlassung von Calciumoxür zersetzt: 2 Ca H, O geben H_2O u. Ca_2O. In Wasser ist es nur in sehr geringer Menge löslich und zwar auffallender Weise in heissem Wasser weniger als in kaltem. (1 Gwth. Kalkhydrat braucht 700 Gwthe. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 1200 Gwthe. von 100^0 zur Lösung. Wird daher die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung erwärmt, so scheidet sich ein grosser Theil des Kalkhydrats aus). Aus der gesättigten Lösung kann das Calciumhydrat in Krystallen erhalten werden. Man stellt zu dem Ende ein Gefäss mit Kalklösung neben Schwefelsäure unter eine Glasglocke. In dem Maasse, als die Schwefelsäure das Wasser aufnimmt, schiesst das Hydrat in Krystallen an.

Die wässrige Lösung des Calciumhydrats findet in den Laboratorien unter dem Namen »Kalkwasser« vielfache Anwendung. — Kalkwasser, welches mehr oder weniger Calciumhydrat in Suspension enthält, führt den Namen »Kalkmilch«.

Das Calciumhydrat und somit auch das Kalkwasser absorbirt an der Luft rasch Carbondioxyd; beide müssen daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Die Hauptanwendung des Kalkhydrats in der Technik ist die zur Laugebereitung (Seifensiederei) und zum Mörtel. Der gewöhnliche Mörtel ist ein Gemenge von Kalkbrei und Sand. Durch Aufnahme von Carbondioxyd geht das Kalkhydrat des Mörtels nach und nach in sogenanntes basisches Carbonat über; nebenbei aber bildet sich wohl auch Calciumsilicat. Es sind diess die Vorgänge, auf welchen das Erhärten des Mörtels beruht. Der gewöhnliche Mörtel erhärtet bloss an der Luft, und heisst zum Unterschied von den hydraulischen Mörteln (Cement), welche so wohl in der Luft als unter Wasser erhärten, **Luftmörtel**. Die hydraulischen Mörtel werden durch Vermengen von Aetzkalk, welcher durch Brennen von thonsilicathaltigen Kalksteinen gewonnen wurde, mit Sand dargestellt. Diese Mörtel gehen durch längere Berührung mit Wasser in hydrium-, calcium- und aluminiumhaltige Silicate über, wodurch das Festwerden bedingt ist.

β. Mit Schwefel.

Calciumsulfür: Ca_2S; Einfach Schwefelcalcium: [*Ca S*]. Durch Glühen von Calciumoxür in Hydriumsulfür oder von Calciumsulfat in Hydriumgas erhalten: H_2S u. Ca_2O giebt H_2O u. Ca_2S oder Ca_2SO_4 u. 8 H geben 4 H_2O u. Ca_2S. — Am gewöhnlichsten stellt man es durch Glühen von mit Kohle innig gemengtem Calciumsulfat in einem Tiegel dar: Ca_2SO_4 u. 4 C geb. 4 C O u. Ca_2S. — Gelbliche Masse, welche, nachdem sie dem Sonnenlichte ausgesetzt war, im Dunkeln einige Zeit lang leuchtet (Phosphor von Canton). — Beim Behandeln mit Wasser wird es unter starker

Wärmeentwicklung in Calciumhydrat, welches ungelöst bleibt, und in leicht lösliches Calciumsulfhydrat zersetzt: Ca_2S u. H_2O giebt Ca H, O u. Ca H, S. (Das Bariumsulfür verhält sich, da das Bariumhydrat viel leichter löslich ist, gegen Wasser etwas verschieden. Vergleiche Bariumsulfür S. 415.

Durch Glühen von Calciumcarbonat mit Schwefel erhält man unter Entwicklung von Carbondioxyd Gemenge von Calciumsulfür und Calciumsulfat: 4 Ca_2CO_3 u. 4 S geb. Ca_2SO_4 u. 3 Ca_2S u. 4 CO_2.

Calciumsulfhydrat: Ca H, S. Wird in wässriger Lösung erhalten, wenn zu in Wasser vertheiltem Calciumhydrat so lange Hydriumsulfür geleitet wird, als Absorption stattfindet. Beim Abdampfen entweicht Hydriumsulfür mit Hinterlassung von Calciumsulfür: 2 Ca H, S geben H_2S u. Ca_2S.

Die Verbindungen des Calciums mit Selen und Tellur sind die Analoga der Schwefelverbindungen.

c. Calcium und die elektronegativen Triode.

Bis jetzt sind nur einige Verbindungen zwischen Calcium und Phosphor näher bekannt.

Werden über schwach glühendes Calciumoxür Phosphordämpfe geleitet, so findet lebhaftes Erglühen statt. Es entsteht mit Calciumphosphat vermengtes Dicalcium- oder Tricalciumphosphür: 8 Ca_2O u. 7 P geb. 2 Ca_3PO_4 u. 5 Ca_2P; oder 12 Ca_2O u. 8 P geb. 3 Ca_3PO_4 u. 5 Ca_3P.

Das so erhaltene Gemenge ist rothbraun oder schwarz. Die schwarze Verbindung ist phosphorreicher als die rothe und geht bei starkem Glühen unter Verlust von Phosphor in das rothbraune Phosphür über; bei sehr starkem Glühen wird daher auch dieses zersetzt, indem auf Kosten des Calciumphosphats unter Entweichen von Phosphor Calciumoxür gebildet wird. — Mit Wasser entwickelt das Calciumphosphür Dihydriumphosphür, welches sich aber theilweise sogleich in ein starres Hydriumphosphid: H P_2 und gasförmiges Hydriumphosphür, welches sich durch beigemengtes Dihydriumphosphür von selbst entzündet, zersetzt.

a. Monodiodsalze.

Calciumchlorot, Calciumchloroxür: Ca Cl O; unterchlorigsaurer Kalk: [*Ca O, Cl O*], gewöhnlich bloss Chlorkalk oder Bleichkalk genannt. — Das Calciumchlorot ist nicht in reinem Zustand bekannt, sondern nur als Gemenge mit Calciumchlorür. Dieses Gemenge erhält man als weisses Pulver durch Sättigen von Kalkhydrat mit Chlorgas oder in wässriger Lösung durch Einleiten von Chlorgas in Kalkmilch. — In beiden Fällen muss jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermieden werden, da sonst das Calciumchlorot in Chlorat übergeht. Der Process ist derselbe, welcher bei der Darstellung der entsprechenden Natrium- und Kaliumverbindung ausführlich besprochen wurde. — Das Calciumchlorot riecht chlorartig, indem es schon durch das Carbondioxyd der Atmosphäre zersetzt wird.

Das Calciumchlorot wird in der Technik als Bleichmittel für Leinen, Baumwolle, Papier etc. in grosser Menge verbraucht. Mit Essig befeuchtet, dient es

zur Zerstörung von fauligen Gerüchen, Miasmen und Ansteckungsstoffen, besonders in Spitälern.

Calciumchlorat: $Ca\,Cl\,O_3$; ist in Wasser löslich, an der Luft zerfliesslich; auch in Weingeist löslich.

Die übrigen hierher gehörigen Verbindungen sind weder von wissenschaftlichem noch technischem Interesse.

b. Didiodsalze.

Mit Schwefel.

Calciumsulfit: $Ca_2\,S\,O_3$; schwefligsaurer Kalk: $[CaO, SO_2]$. — Wird die Lösung eines Calciumsalzes mit einer Sulfitlösung versetzt, so scheidet sich Calciumsulfit mit 2 Mgtn. Krystallwasser als krystallinisches weisses Pulver aus: $Ca_2\,S\,O_3 + 2\,H_2O$. Diese Krystalle werden durch wässriges Schwefeldioxyd gelöst, indem das Calciumsulfit in Calcium-Hydriumsulfit: $Ca\,H, S\,O_3$ übergeht. Aus dieser Lösung schiesst unter Entweichen von Schwefeldioxyd das vorige Salz in 6seitigen Säulen an. — 1 Gwth. des Salzes braucht 800 Gwthe. Wasser zur Lösung.

Beim Glühen unter Luftabschluss geht es in Calciumsulfat und Calciumsulfür über.

Calciumsulfat: $Ca_2\,S\,O_4$; schwefelsaurer Kalk: $[Ca\,O, S\,O_3]$. Findet sich in der Natur als Anhydrit. — Calciumoxür und Schwefeltrioxyd vereinigen sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Die Vereinigung geht erst bei einer der Glühhitze nahen Temperatur vor sich. Wird Calciumoxür mit Hydriumsulfat übergossen, so entsteht unter Erglühen der Masse Calciumsulfat und Hydriumoxür. — Am einfachsten erhält man das Calciumsulfat durch Entwässern des natürlich vorkommenden mit 2 Mgtn. Wasser krystallisirten Sulfats, welches den Namen Gyps führt.

Das Calciumsulfat schmilzt in der Rothgluth und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, undurchsichtigen, krystallinischen Masse. — In Wasser nur wenig löslich. Aus der Lösung krystallisirt es mit 2 Mgtn. Wasser: $Ca_2S\,O_4 + 2\,H_2O$. — Mit demselben Wassergehalt kommt es in der Natur als Gyps, Marienglas, Fraueneis, Alabaster sehr verbreitet und in grosser Menge vor. Künstlich wird das krystallisirte Calciumsulfat durch Vermischen der Lösungen eines Calciumsalzes und eines Sulfats erhalten. Das Calciumsulfat scheidet sich als weisser Niederschlag in mikroskopischen Nadeln aus. — Es ist in ungefähr 400 Gwthn. kaltem und ungefähr ebensoviel heissem Wasser löslich. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung schiessen daraus nadelförmige Krystalle an. — Die meisten Brunnen- und Quellwasser enthalten Calciumsulfat in Lösung, manche sogar in erheblicher Menge.

Das künstlich erzeugte krystallisirte Calciumsulfat oder der natürlich vorkommende Gyps verliert über Schwefelsäure schon bei 100^0 die Hälfte des Wassers. An der Luft erhitzt, beginnt das Wasser erst über 100^0 zu entweichen. Vollständig entwässert wird aber das Sulfat nicht unter 130^0. Auch bei dieser Temperatur gehen die letzten Antheile Wasser nur sehr langsam

weg. Vollständig und verhältnissmässig schnell wird die Entwässerung bei 250° bewerkstelligt.

Die Entwässerung des Gypses eignet sich besonders zu einem Vorlesungsversuch. Man bringt in eine kleine Retorte Figur 151 Gypskrystalle (Marienglas) und versieht sie mit einer geeigneten Vorlage. Beim Erhitzen entweicht das Krystallwasser und sammelt sich in der Vorlage an, während in der Retorte Calciumsulfat in der Form der angewandten Krystalle als weisse undurchsichtige Masse zurückbleibt.

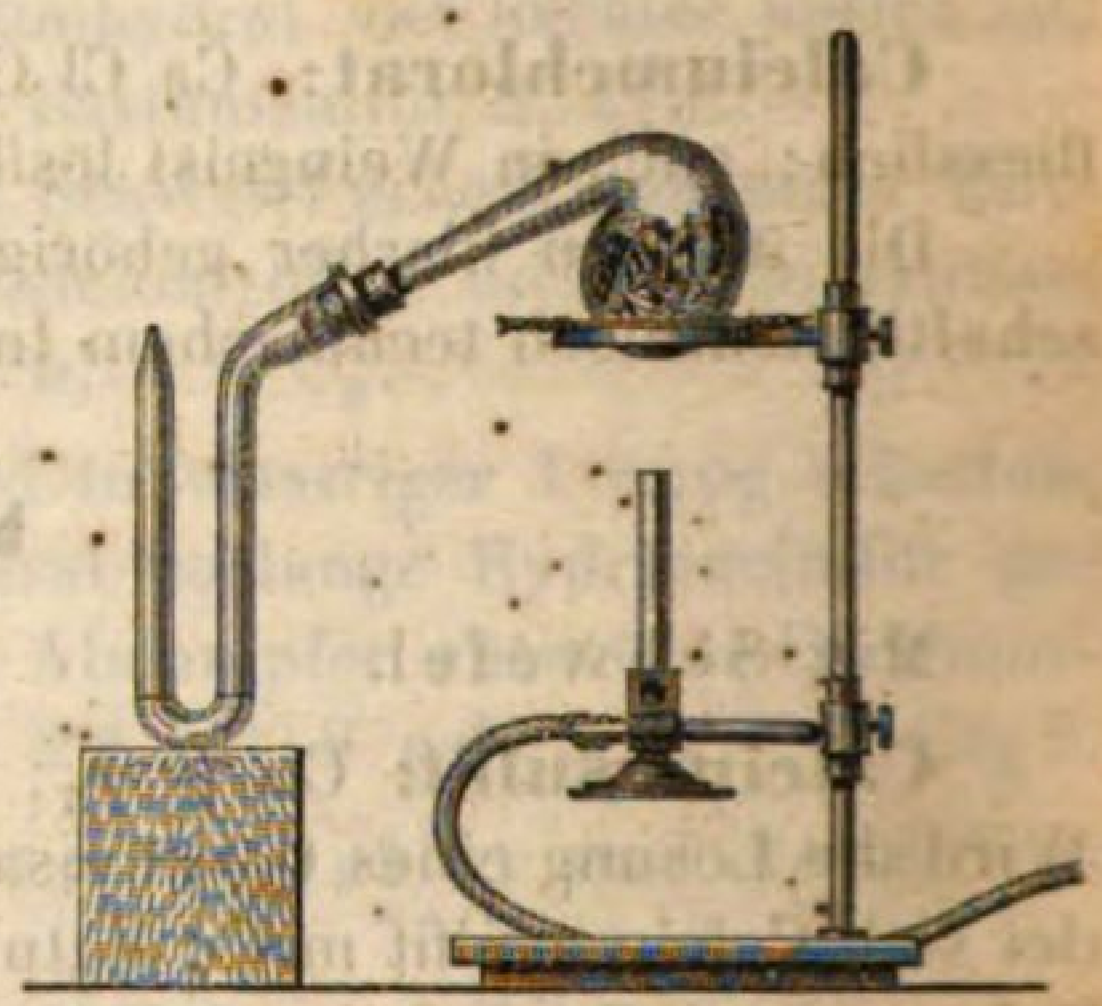


Fig. 151.

Wird (bei nicht zu hoher Temperatur) entwässerter Gyps fein gepulvert mit Wasser zu Brei angerührt, so bindet derselbe das Wasser nach kurzer Zeit als Krystallwasser und geht dadurch unter Wärmeentwicklung in eine feste zusammenhängende Masse, bestehend aus mikroskopischen Nadeln, über. Die Zeit, welche der Gypsbrei zum Festwerden bedarf, ist je nach der beim Entwässern angewandten Temperatur verschieden. (Wird das Entwässern des Gypses im Grossen ausgeführt, so heisst es Gypsbrennen. Der entwässerte Gyps wird gebrannter Gyps genannt).

Der gebrannte Gyps erleidet wegen seiner Eigenschaft mit Wasser zu einem Brei angerührt nach einiger Zeit zu erhärten, in der Technik die mannigfachste Anwendung, z. B. zur Herstellung von Estrichen, Stuccaturen, Büsten, Abgüssen und Formen aller Art, zur Bereitung des sogenannten künstlichen Marmors etc. — Zu allen diesen Anwendungen eignet sich der Gyps am besten, wenn er bei nicht zu hoher Temperatur gebrannt und nicht vollständig entwässert wurde.

Wird der Gyps über eine gewisse Grenze erhitzt, so geht er in eine dem natürlichen Anhydrit ähnliche Masse über und bindet das Wasser nur sehr langsam, ist daher zum Abformen etc. nicht mehr geeignet. Auch der künstlich erzeugte Gyps, so wie der zum Formen schon einmal gebrauchte, giebt nach dem Entwässern kein zu obigen Zwecken brauchbares Material.

Der rohe Gyps, feingemahlen oder gebrannt und gemahlen, wird mit grossem Erfolg in der Landwirthschaft zur Verbesserung mancher Bodenarten und als Düngungsmittel angewendet. — Der dichte feinkörnige Gyps, Alabaster, wird zu den mannigfaltigsten Kunstgegenständen verarbeitet.

Calcium-Hydriumsulfat: Ca H, $S O_4$; zweifach schwefelsaurer Kalk: [$Ca O, 2 S O_3 + H O$]. Wird wie das entsprechende Bariumsalz erhalten und wie dieses durch Wasser zersetzt.

Calcium-Natriumsulfat: Ca Na, $S O_4$: Kommt als Mineral unter dem Namen Glauberit vor. — Ausserdem ist noch das Calcium-Kaliumsulfat: Ca K, $S O_4$ bekannt.

Die anomalen Sulfate sind die Analoga der entsprechenden Bariumverbindungen. Dasselbe gilt auch von den Salzen des Calciums, welche als elektropositiveres Diod Selen oder Tellur enthalten.

Monocalciumsulfit: $Ca\,SO_3 + 2\,H_2O$. In Wasser leicht löslich und krystallisirbar. — Calciumsulfosulfat: $Ca_2S\,(O_3S) + 3\,H_2O$. Leicht lösliche grosse Krystalle. Es entsteht neben Calciumtetrasulfosulfat: $Ca_2\,S\,S_4$ durch Kochen von Kalkmilch mit überschüssigem Schwefel. Bei nachherigem Behandeln der Lösung mit Schwefeldioxyd geht auch das Tetrasulfosulfat in Monosulfosulfat über.

Calciumselenat: $Ca_2SeO_4 + 2\,H_2O$, ist im Aeussern nicht von Gyps zu unterscheiden.

Mit Carbon.

Calciumcarbonat: $Ca_2C\,O_3$; neutraler kohlensaurer Kalk: [*Ca O, C O₂*]. In der Natur ungemein verbreitet; findet sich in ausgezeichneten Krystallen. — Calciumoxür und Carbondioxyd vereinigen sich nicht mit einander, wenn nicht zugleich Wasser zugegen ist. In letzterem Falle bildet sich zunächst Calciumhydrat, und dieses geht dann durch den Einfluss des Carbondioxyds unter Elimination von Wasser in Calciumcarbonat über. — Am einfachsten erhält man es durch Versetzen der Lösung eines Calciumsalzes mit der Lösung irgend eines Carbonats. Das Calciumcarbonat scheidet sich als weisses krystallinisches Pulver aus, welches in Wasser fast völlig unlöslich ist. (1 Gwth. braucht ungefähr 10000 Gwthe. Wasser zur Lösung).

Durch starkes Glühen wird das Calciumcarbonat zersetzt. Es entweicht Carbondioxyd mit Hinterlassung von Calciumoxür. (Kalkbrennen). Wird das Calciumcarbonat bei Luftabschluss mit Natrium erhitzt, so wird auch hier wie aus den Carbonaten überhaupt, das Carbon als schwarzes Pulver ausgeschieden. — Bei der Behandlung desselben mit concentrirter Natrium- oder Kaliumhydratlösung, entsteht Calciumhydrat und Natrium- oder Kaliumcarbonat. — Vergleiche Seite 365 und 390.

Wird in Wasser vertheiltes Calciumcarbonat mit Carbondioxyd behandelt, so entsteht lösliches Calcium-Hydriumcarbonat. Beim Verdunsten der Lösung entweicht Carbondioxyd und es setzen sich Krystalle von Calciumcarbonat ab, welche 5 Mgle. Wasser enthalten: $Ca_2C\,O_3 + 5\,H_2O$.

Calcium-Hydriumcarbonat ist fast in allen Quell- und Brunnenwassern enthalten.

Das natürliche Calciumcarbonat tritt sowohl in Rhomboëdern als in rhombischen Säulen auf, ist also dimorph. — Das in Rhomboëdern krystallisirte Calciumcarbonat führt als mineralogische Species den Namen Kalkspath; specifisches Gewicht 2,7. In ausgezeichneten, vollkommen durchsichtigen Krystallen findet es sich auf Island, und führt wegen seiner ausgezeichneten doppelten Lichtbrechung den Namen isländischer Doppelspath. Das Mineral ist wegen seiner ausgezeichneten doppelten Lichtbrechung für die Optik von hoher Bedeutung.

Das in rhombischen Säulen krystallisirende Carbonat wird als mineralogische Species Arragonit genannt; specifisches Gewicht: 2,9. Erhitzt man den Arragonit gelinde, so wird er ohne irgendwelchen Gewichtsverlust zu erleiden trübe, dehnt sich aus und verwandelt sich in ein feines Pulver, welches aus mikroskopischen Krystallen von der Form des Kalkspaths besteht.

Auch die künstlich dargestellten mikroskopischen Krystalle zeigen je nach Umständen die Formen des Arragonits oder des Kalkspaths.

Ausserdem findet sich das Calciumcarbonat und zwar in grösster Menge als Urkalk, Muschelkalk, Kalkstein mächtige Gebirgszüge bildend, ferner als Marmor, Kreide, Tropfstein und Kalktuff.

Im Pflanzenreich kommt das Carbonat wohl nur höchst selten fertig gebildet vor, aber es ist ein nie fehlender Bestandtheil der Pflanzenaschen. Für das Thierreich dagegen ist es von grosser Bedeutung. Es ist ein wesentlicher Bestandtheil der Muscheln, Eierschalen, der Perlen etc. (Die Austerschalen sind eines der geeignetsten Producte zur Darstellung von reinem Aetzkalk). Ferner ist es ein nie fehlender Bestandtheil der Knochen der Wirbelthiere. Auch kommt es an manchen Orten des Thierkörpers krystallinisch abgelagert vor und ist in vielen Concrementen und Secreten enthalten.

Das Calciumcarbonat findet ausser zur Darstellung von gebranntem Kalk auch als solches häufige und wichtige Anwendungen; so z. B. der Marmor zu Monumenten, der Kalkstein als ausgezeichnetes Baumaterial. — In den Laboratorien ist es das Material zur Entwicklung von Carbondioxyd.

Mischungsgewichtsbestimmung des Calciums: Durch Glühen von 13,603 Grm. Calciumcarbonat wurden 7,617 Grm. Calciumoxür erhalten; folglich entweichen beim Glühen 5,986 Grm. Carbondioxyd. Die Formel des Calciumcarbonats ist: Ca_2CO_3; es spaltet sich beim Glühen in 1 Mgt. Calciumoxür und 1 Mgt. Carbondioxyd. Da man nun auf 5,986 Gwthe. Carbondioxyd, welche entweichen, 7,617 Gwthe. Calciumoxür erhält, so würden auf 1 Mgt. Carbondioxyd ($CO_2 = 44$): $\frac{7,617}{5,986} \cdot 44 = 55,99$ oder in Anbetracht der Versuchsfehler 56 Gwthe. Calciumoxür erhalten werden. Da aber in 1 Mgt. Calciumoxür = 56 auf 1 Mgt. Oxygen 2 Mgte. Calcium enthalten sind, so ist das Mgt. des Calciums: $\frac{56-16}{2} = 20$.

Calciumsulfocarbonat: Ca_2CS_3. Erhalten durch Vereinigung von Calciumsulfür und Carbondisulfid. Sehr leicht in Wasser löslich; durch Abdampfen im luftleeren Raum kann es in Krystallen erhalten werden.

Mit Silicium.

Calciumoxür kann mit Siliciumdioxyd in jedem Verhältniss zusammengeschmolzen werden. Je nach den Verhältnissen der angewandten Materialien entstehen geschmolzene glasartige oder nur zusammengesinterte Massen. — Derartige Calciumsilicate bilden einen wesentlichen Bestandtheil der meisten Gläser.

Wird die Lösung eines Calciumsalzes mit der Lösung eines Silicats vermischt, so entsteht unlösliches Calciumsilicat, welches sich als weisser voluminöser Niederschlag ausscheidet.

Das Calciumsilicat findet sich in der Natur als Wollastonit oder Tafelspath, welchem die Formel: $Ca_2 Si O_3$ zukommt. Mit 2 Mgtn. Wasser als Okenit: $Ca_2 Si O_3 + 2 H_2 O$.

Ausserdem gehören hierher noch mehrere Silicate, welche aber ausser Calcium noch andere Metalle enthalten. (Siehe Silicate im Allgemeinen).

c. Tridiodsalze.

Calciumnitrat: $Ca N O_3$; salpetersaurer Kalk: $[Ca O, N O_5]$. Wird durch Behandlung von Calciumcarbonat mit Hydriumnitrat erhalten. Weisse Masse von scharf bitterem Geschmack. In Wasser und Alkohol leicht löslich; aus der concentrirten wässrigen Lösung schiesst das Salz in säulenförmigen Krystallen mit 2 Mgtn. Krystallwasser an: $Ca N O_3 + 2 H_2 O$.

Es findet sich als sogenannter Mauersalpeter an feuchten Mauern, Ställen etc. als Auswitterung. Ist in den meisten Brunnenwassern enthalten.

Calciumnitrit: $Ca N O_2$. Krystallisirt in zerfliesslichen Prismen.

Calcium-Dihydriumphosphot: $Ca H_2, P O_2$. Wird durch Einwirkung von Phosphor auf Kalkmilch unter Entwicklung von Hydriumphosphür erhalten. Aus der concentrirten wässrigen Lösung schiesst das Salz in unregelmässigen 6seitigen Säulen an. — Das Salz wird erst über 300° zersetzt: $4 Ca H_2 P O_2$ geben $Ca_4 P_2 O_7$ u. $H_2 O$ u. $2 H_3 P$.

Dicalcium-Hydriumphosphit: $Ca_2 H, P O_3$. Scheidet sich beim Vermischen von Calciumchlorürlösung mit Natriumphosphitlösung allmälig als Krystallrinde aus.

Monocalciumphosphat: $Ca P O_3$; Metaphosphorsaurer Kalk: $[Ca O, P O_5]$. Wird durch Behandlung von Calciumhydrat mit überschüssigem Monohydriumphosphat erhalten. Man kennt von diesem Salze mehrere Modificationen.

Tricalciumphosphat: $Ca_3 P O_4$; dreibasischer phosphorsaurer Kalk: $[3 Ca O + P O_5]$. Wird durch Fällen einer Calciumsalzlösung mittels Trinatriumphosphat als weisser voluminöser Niederschlag (mit 1 Mgt. Wasser) erhalten: $Ca_3 P O_4 + H_2 O$. — Die Knochenasche besteht neben etwas Calciumcarbonat fast nur aus diesem Phosphat. — Auch die Excremente der Hunde, die fossilen Excremente (Koprolithen) sind im Wesentlichen Tricalciumphosphat. Im Mineralreiche kommt das Salz als Apatit und Phosphorit verbunden mit etwas Calciumchlorür und -fluorür vor. Es ist jedoch nicht unwahrscheinlich, dass hier das Chlor und Fluor als Vertreter eines Theils des Oxygens des Phosphats zu betrachten ist. — Die Calciumphosphate der Ackerkrume sind für die Vegetation von der höchsten Bedeutung. — Durch Hydriumsalze, so wie durch wässriges Carbondioxyd, geht das Tricalciumphosphat in lösliches Calcium-Dihydriumphosphat über. Dieses Verhalten ist für die Ernährung der Pflanzen von grosser Wichtigkeit.

Dicalcium-Hydriumphosphat: $Ca_2 H, P O_4$; neutraler dreibasischer phosphorsaurer Kalk: $[2 Ca O, H O, P O_5]$. Wird durch

Fällen der Lösung eines Calciumsalzes durch Dinatrium-Hydriumphosphat als Niederschlag erhalten: $2\ Ca\ Cl$ u. Na_2H, PO_4 geb. $2\ Na\ Cl$ u. Ca_2H, PO_4. Es ist nach dem Abfiltriren und Trocknen ein blendend weisses Pulver. In Wasser fast unlöslich. Wird es damit gekocht, so entsteht Tricalciumphosphat und lösliches Calcium-Dihydriumphosphat: $2\ Ca_2H, PO_4$ geb. Ca_3PO_4 u. $Ca\ H_2PO_4$. Ebenso wird das Dinatrium-Hydriumphosphat durch Hydriumsalze und wässriges Carbondioxyd in lösliches Calcium-Dihydriumphosphat übergeführt. Durch Glühen geht es in Tetracalciumphosphat über. — Findet sich manchmal in Concretionen und Harnsedimenten.

Calcium-Dihydriumphosphat: $Ca\ H_2, PO_4$; saurer dreibasischer phosphorsaurer Kalk: [$CaO, 2\ HO, PO_5$]. Bildet sich, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Hydriumsalzen auf die beiden vorigen Phosphate. Wird am besten durch Behandlung von Dicalcium-Hydriumphosphat mit Trihydriumphosphat erhalten. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in zerfliesslichen perlmutterglänzenden Blättchen. Wird die Lösung dieses Phosphats mit der Lösung eines Oxürs, z. B. Ammoniumhydrat, versetzt, so bildet sich unlösliches Tricalciumphosphat und in Wasser lösliches Triammoniumphosphat: $3\ Ca\ H_2, PO_4$ u. $6\ (H_4N)\ H, O$ geben Ca_3PO_4 u. $3\ H_2O$ u. $2\ (H_4N)_3PO_4$. — Sind in der Flüssigkeit ausser dem löslichen Calciumphosphat noch andere Calcium- oder Magniumsalze enthalten, so entstehen bei Zugabe von Ammoniakflüssigkeit oder Ammoniumcarbonat nur unlösliche Phosphate: $3\ Ca\ H_2, PO_4$ u. $4\ Mg\ Cl$ u. $6\ H_3N$ geb. Ca_3PO_4 u. $2\ Mg_2(H_4N)\ PO_4$ u. $4\ (H_4N)Cl$. Ein ganz ähnlicher Vorgang tritt ein, wenn z. B. Harn in Fäulniss übergeht, und sich der Harnstoff in Ammoniumcarbonat umsetzt.

Das Calcium-Dihydriumphosphat findet sich in allen sauren thierischen Flüssigkeiten, besonders im Harn.

Tetracalciumphosphat: $Ca_4P_2O_7$. Es entsteht als weisser Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von Calciumchlorür mit einer Lösung von Tetranatriumphosphat. Verhält sich gegen Hydriumsalze und wässriges Carbondioxyd wie die vorigen Phosphate. Es entsteht lösliches Dicalcium-Dihydriumphosphat. — Giebt man zu einer kochenden Lösung von Tetranatriumphosphat tropfenweise Calciumchlorür, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Dicalcium-Dinatriumphosphat der Formel: $Ca_2Na_2P_2O_7 + 4\ H_2O$.

Die übrigen hierher gehörigen Salze sind die vollkommensten Analoga der entsprechenden Bariumsalze. Das Dicalcium-Hydriumarsenat findet sich als Mineral, Pharmacolith: $Ca_2H, As\ O_4 + 3\ (?)\ H_2O$.

Calciumborat entsteht als amorpher Niederschlag, wenn die Lösung eines Calciumsalzes mit der Lösung eines Borats versetzt wird. In viel Wasser löslich.

Allgemeines über die Metalle der II. Gruppe.

Vergleichen wir zunächst die Mischungsgewichte dieser Metalle: Calcium = 20, Strontium = 43,8 und Barium = 68,6, so finden wir auch hier, dass

das des in der Mitte stehenden Strontiums nahezu das arithmetische Mittel der beiden nebenstehenden Metalle ist: denn: $\frac{20 + 68,6}{2} = 44,3$.

Sehr ausgezeichnet sind diese Metalle durch das Verhalten ihrer Sulfate zum Wasser. Wir sahen, dass das Bariumsulfat ganz unlöslich, das Strontiumsulfat fast unlöslich und das Calciumsulfat nur in 400 Gwth. Wasser löslich ist. — Das Bariumsilicofluorid ist fast ganz unlöslich, während die Strontium- und Calciumsilicofluoride in Wasser leicht löslich sind.

Das Bariumchlorür ist in absolutem Alkohol unlöslich; Strontium- und Calciumchlorür lösen sich darinnen auf, können also auf diese Weise von Bariumchlorür getrennt werden. — Strontiumnitrat ist in absolutem Alkohol unlöslich, Calciumnitrat ist dagegen löslich. Auf diese Eigenschaften ist eine Methode zur Trennung dieser beiden Metalle gegründet.

Von der I. Gruppe unterscheidet sich die II. Gruppe hauptsächlich durch die Unlöslichkeit ihrer Carbonate, Phosphate und Sulfate. — Das Lithium bildet, wie oben schon bemerkt, durch die Schwerlöslichkeit seines Carbonats und Phosphats den Uebergang von der einen zur andern Gruppe.

Höchst ausgezeichnet ist diese Gruppe noch durch die Schwerlöslichkeit (fast Unlöslichkeit) ihrer Fluorüre, während die Fluorüre der meisten übrigen Metalle in Wasser sehr leicht löslich sind. Von den Fluorüren der elektropositivern Metallen ist nur das des Magniums, des ersten Metalls der nächsten Gruppe, in Wasser unlöslich.

Die Spectren der Metalle der Natrium- und Calciumgruppe.

Seit längerer Zeit ist bekannt, dass manche Metallverbindungen die Eigenschaft besitzen, wenn sie in eine Flamme gebracht werden, in dem Spectrum derselben gewisse helle Linien hervortreten zu lassen. In neuester Zeit wurde die Kenntniss dieser Spectren von *Kirchhoff* und *Bunsen* bedeutend erweitert, und zugleich nachgewiesen, dass jene hellen Linien ausschliesslich durch die Gegenwart der in den betreffenden Metallverbindungen enthaltenen Metalle bedingt sind, und gezeigt, wie diese Spectren in der analytischen Chemie praktisch verwendbar sind. Wir geben im Folgenden einen kurzen Auszug ihrer höchst interessanten, in Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. CX. 161 enthaltenen Abhandlung.

Um zu beweisen, dass die hellen Linien der Spectren von den Metallen selbst herrühren, verglichen jene Forscher die Spectren, welche ein elektrischer Funke gewährt, der zwischen den Elektroden, die aus den betreffenden Metallen bestehen, überspringt, und fanden dabei, dass die so erhaltenen Spectren mit den durch die entsprechenden Metallverbindungen gefärbten Flammen erzeugten vollkommen identisch sind.

Es wurden zu dem Ende kleine Stücke von Kalium, Natrium, Lithium, Strontium und Calcium an feine Platindrähte gebunden und in Glasröhren paarweise so eingeschmolzen, dass sie durch einen Zwischenraum von 1 bis

2 M.M. von einander entfernt waren und die Drähte die Glaswand durchdrangen. Jede dieser Röhren wurde vor dem Spalt des weiter unten beschriebenen Spectralinstruments angebracht, und so das Spectrum der durch einen *Ruhmkorff*'schen Inductionssspparat zwischen den Metallen überspringenden Funken beobachtet und mit dem Spectrum einer Gasflamme, in welche die Chlorverbindung der entsprechenden Metalle gebracht war, verglichen. Die Flamme befand sich hinter der Glasröhre. Indem der *Ruhmkorff*'sche Apparat abwechselnd in und ausser Thätigkeit gesetzt wurde, war es leicht sich zu überzeugen, dass in dem glänzenden Spectrum der Funken, die hellen Linien des Flammenspectrums unverrückt vorhanden waren.

Zur Beobachtung der Flammenspectren dient der Figur 152 abgebildete Apparat. Die erwähnten hellen Linien der Spectren zeigen sich um so deut-

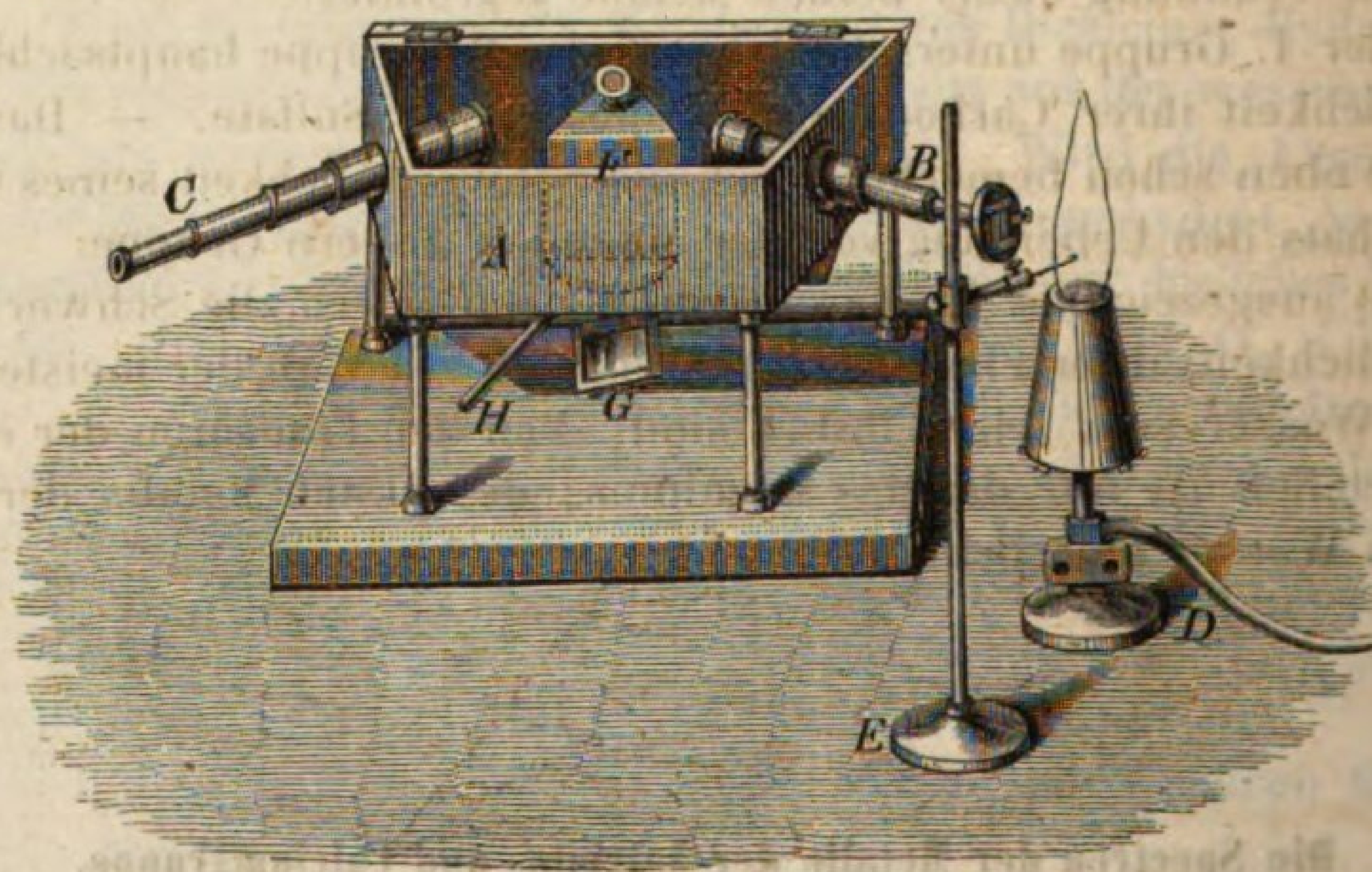


Fig. 152.

licher, je höher die Temperatur und je geringer die eigene Leuchtkraft der Flamme ist. Am geeignetsten ist hierzu die Flamme einer *Bunsen*'schen Gaslampe*, welche bei sehr geringer Leuchtkraft eine sehr hohe Temperatur liefert. — Der Apparat besteht im Wesentlichen aus Folgendem: *A* ist ein innen geschwärzter Kasten, dessen Boden die Gestalt eines Trapez hat. Die beiden schiefen Wände desselben, die einen Winkel von etwa 48° mit einander bilden, tragen die beiden Fernröhre *B* und *C*. Die Ocularlinsen des erstern sind entfernt und durch eine Platte ersetzt, in der ein aus zwei Messingschneiden gebildeter Spalt sich befindet, der in den Brennpunkt der Objectivlinse gestellt ist. Vor dem Spalt steht die Lampe *D* so, dass der Saum ihrer Flamme von der Achse des Rohres *B* getroffen wird. Etwas unterhalb der Stelle, wo die Achse den Saum trifft, befindet sich in demselben das zu einem kleinen Oehr gebogene Ende eines sehr feinen Platindrahtes, der von dem Träger *E* gehalten wird; an dieses Oehr ist eine Perle der zu untersuchenden vorher entwässerten Metallverbindung — als die geeignetste gewöhnlich das Chlorür — angeschmolzen. Zwischen den Objectiven der Fernröhre *B* und *C* steht ein mit

* In Ermanglung von gewöhnlichem Leuchtgas lassen sich die Spectren sehr gut mit einer Wasserstoffgasflamme hervorbringen.

Carbondisulfid angefülltes Hohlprisma *F* von 60° brechendem Winkel. Das Prisma ruht auf einer Messingplatte, die um eine verticale Achse drehbar ist. Diese Achse trägt an ihrem untern Ende den Spiegel *G* und über diesem den Arm *H*, wodurch das Prisma sammt dem Spiegel um seine Achse gedreht werden kann. Gegen den Spiegel ist ein kleines Fernrohr gerichtet, um das Spiegelbild einer in geringer Entfernung aufgestellten horizontalen Scala beobachten zu können. Durch Drehung des Prismas kann man das ganze Spectrum vor dem Verticalfaden des Fernrohrs *C* vorbeiführen und jede Stelle des Spectrums mit diesem Faden zur Deckung bringen. Einer jeden Stelle des Spectrums entspricht eine an der Scala zu machende Ablesung. Ist das Spectrum sehr lichtschwach, so wird der Faden des Fernrohrs *C* beleuchtet mit Hülfe einer Linse, die einen Theil der von einer Lampe ausgehenden Strahlen durch eine kleine Oeffnung wirft, die in der Ocularröhre des Fernrohrs *C* seitlich angebracht ist.

Die auf der beigefügten Tafel dargestellten, mittels der Chlorüre erzeugten Spectren wurden mit denjenigen verglichen, welche man erhält, wenn die Bromüre, Iodüre, Hydrate, die Sulfate und Carbonate der entsprechenden Metalle in die Spectralflamme gebracht wurden, und dabei gefunden, dass stets dasselbe Spectrum auftritt.

Die abgebildeten Spectren beziehen sich auf den Fall, dass der Spalt so weit ist, dass von den dunkeln Linien des Sonnenspectrums nur die deutlichsten wahrnehmbar sind und dass die Vergrösserung des Beobachtungsfernrohrs eine mässige ist. Diese Bedingungen sind die vortheilhaftesten, wenn es sich darum handelt, eine chemische Analyse durch Spectralbeobachtung auszuführen. Der Anblick der Spectren kann unter andern Bedingungen ein wesentlich anderer sein. Wird die Reinheit des Spectrums vermehrt, so zerfallen viele von den als einfach gezeichneten Linien in mehrere, die Natriumlinie z. B. in zwei; wird die Lichtstärke vermehrt, so zeigen sich in mehreren der gezeichneten Spectren neue Linien und die Verhältnisse der Helligkeiten werden andere.

Es sollen nun die Eigenthümlichkeiten der einzelnen Spectren, deren Kenntniss in praktischer Hinsicht von Wichtigkeit ist, näher besprochen und die Vortheile, welche die auf sie gegründete chemisch-analytische Methode bietet, hervorgehoben werden. Zur Vergleichung mit den Flammenspectren ist der Tafel das *Frauenhofer*'sche Sonnenspectrum beigefügt.

Natrium.

Von allen Spectralreactionen ist die des Natriums am empfindlichsten. Die gelbe Linie *Na α*, die einzige, welche das Natriumspectrum aufzuweisen hat, fällt mit der *Frauenhofer*'schen Linie *D* zusammen und zeichnet sich durch ihre besonders scharfe Begrenzung und ihre ausserordentliche Helligkeit aus.

Folgender Versuch zeigt, dass die Chemie keine einzige Reaction aufzuweisen hat, welche sich auch nur im Entferntesten mit dieser spectralanalytischen Bestimmung des Natriums an Empfindlichkeit vergleichen liesse. Es wurde in einer vom Standorte des Spectralapparats möglichst entlegenen Ecke des Beobachtungszimmers, welches ungefähr 60 Cubikmeter Luft fasst, 3 Mil-

ligramm Natriumchlorat mit Milchzucker, während die nichtleuchtende Flamme vor dem Spalt beobachtet wurde, verpufft. Schon nach wenigen Minuten gab die allmälig sich fahlgelblich färbende Flamme eine starke Natriumlinie, welche erst nach 10 Minuten wieder völlig verschwunden war. Aus dem Gewichte des verpufften Natriumsalzes und der im Zimmer enthaltenen Luft lässt sich leicht berechnen, dass in einem Gewichtstheil der letztern nicht einmal $\frac{1}{20000000}$ Natriumchlorürrauch suspendirt sein konnte. Da sich die Reaction in der Zeit einer Secunde mit aller Bequemlichkeit beobachten lässt, in dieser Zeit aber nach dem Zufluss und der Zusammensetzung der Flammengase nur ungefähr 50 C. C. oder 0,0647 Grm. Luft, welche weniger als $\frac{1}{20000000}$ des Natriumsalzes enthalten, in die Flamme gelangen, so ergiebt sich, dass das Auge noch weniger als $\frac{1}{3000000}$ Milligrm. des Natriumsalzes mit der grössten Deutlichkeit zu erkennen vermag. Bei einer solchen Empfindlichkeit der Reaction wird es begreiflich, dass nur selten in glühender atmosphärischer Luft eine deutliche Natriumreaction fehlt. Die Erde ist auf mehr als zwei Drittel ihrer Oberfläche mit einer Kochsalzlösung bedeckt, welche von den zu Schaumfällen sich überstürzenden Meereswogen unaufhörlich in Wasserstaub verwandelt wird. Die Meerwassertröpfchen, welche auf diese Art in die Atmosphäre gelangen, verdunsten und hinterlassen kochsalzhaltige Sonnenstäubchen, die zwar einen der Grösse nach wechselnden, aber wie es scheint nur selten fehlenden Gemengtheil der Atmosphäre ausmachen.

In der unerwarteten Empfindlichkeit dieser Natriumreaction ist zugleich der Grund zu suchen, dass alle der Luft ausgesetzten Gegenstände nach einiger Zeit bei dem Erhitzen in der Flamme die Natriumlinie zeigen, und dass es nur bei wenigen Verbindungen gelingt, selbst wenn man sie mehrmal aus Wasser, das nur mit Metallgefässen in Berührung kam, umkrystallisirt, die letzte Spur der Linie *Na α* zu beseitigen. Ein haarförmiger Platindraht, den man durch Ausglühen von jeder Spur Natriumverbindung befreit hat, zeigt die Reaction auf das Deutlichste wieder, wenn er einige Stunden der Luft ausgesetzt blieb. Nicht minder zeigt sich der Staub natriumhaltig, welcher sich in Zimmern aus der Luft absetzt, so dass z. B. das Abklopfen eines bestäubten Buches schon genügt, um in einer Entfernung von mehreren Schritten das heftigste Aufblitzen der *Naα*-Linie zu bewirken.

Lithium.

Das Lithiumspectrum besteht aus zwei scharf begrenzten Linien, einer gelben sehr schwachen Linie *Li β* und einer rothen, glänzenden Linie *Li α*. An Sicherheit und Empfindlichkeit übertrifft auch diese Reaction alle in der analytischen Chemie bisher gekannten. Der Natriumreaction steht sie indessen an Empfindlichkeit etwas nach. Auf ähnliche Weisse, wie diess beim Natrium geschah, zeigt sich auch hier, dass noch weniger als $\frac{9}{10000000}$ eines Milligrms. Lithiumsalz, welches in die Spectralflamme gelangt, mit der grössten Schärfe erkannt werden kann.

Mit Hülfe der Spectraluntersuchung lässt sich leicht die unerwartete Thatsache ausser Zweifel setzen, dass das Lithium zu den in der Natur am meisten verbreiteten Stoffen gehört.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass ein Gemenge von flüchtigen Natrium- und Lithiumsalzen neben der Reaction des Natriums die des Lithiums mit einer kaum merklich verminderten Schärfe und Deutlichkeit zeigt. Die rothe Linie des letztern erscheint durch eine kleine in die Flamme gebrachte Perle noch deutlich sichtbar, wenn diese Perle nur $\frac{1}{1000}$ Lithiumsalz enthält, wobei das Auge bei der directen Beobachtung der Flamme nichts als das gelbe Licht des Natriums ohne jede Andeutung einer röthlichen Färbung wahrnimmt.

Kalium.

Die flüchtigen Kaliumverbindungen geben in der Flamme ein sehr ausgedehntes continuirliches Spectrum, welches nur zwei charakteristische Linien zeigt; die eine $K\alpha$ in dem äussersten an die ultrarothen Strahlen grenzenden Roth, genau auf die dunkle Linie A des Sonnenspectrums fallend, die andere $K\beta$ weit in Violett nach dem andern Ende des Spectrums hin ebenfalls einer *Frauenhofer*'schen Linie entsprechend. Eine sehr schwache, mit der *Frauenhofer*'schen Linie B zusammenfallende Linie, die ausserdem noch, aber nur bei der intensivsten Flamme, sichtbar wird, ist wenig charakteristisch. Die blaue Linie ist ziemlich schwach, eignet sich aber fast eben so gut wie die rothe Linie zur Erkennung des Kaliums. Die Lage der beiden Linien in der Nähe der Grenzen der für das Auge wahrnehmbaren Strahlen macht die Reaction zu einer weniger empfindlichen, doch kann immer noch ungefähr $\frac{1}{1000}$ Milligram einer Kaliumverbindung erkannt werden.

Die Gegenwart von Natriumsalzen verhindert die Reaction nicht und beeinträchtigt die Empfindlichkeit derselben nur wenig.

Strontium.

Die Spectren der Metalle der Calciumgruppe stehen denen der Natriumgruppe an Einfachheit bedeutend nach. Das des Strontiums ist besonders durch die Abwesenheit grüner Streifen charakterisirt. Acht Linien darin sind sehr ausgezeichnet, sechs rothe nämlich, eine orange und eine blaue. Die Orangelinie $Sr\,\alpha$, welche dicht neben der Natriumlinie nach Roth hin auftritt, die beiden rothen Linien $Sr\beta$, $Sr\gamma$ und endlich die blaue Linie $Sr\delta$ sind ihrer Lage und Intensität nach die wichtigsten. Um die Empfindlichkeit der Reaction zu prüfen, wurde eine wässrige Strontiumchlorürlösung von bekanntem Salzgehalt in einem Platinschälchen rasch über einer grossen Flamme, bis das Wasser verdunstet war und die Schale zu glühen anfing, erhitzt. Hierbei decrepitirte das Salz in mikroskopischen Partikelchen, die sich in Gestalt eines weissen Rauchs in die Atmosphäre erhoben. Nach diesem Versuche kann man noch $\frac{6}{100000}$ eines Milligramms Strontiumchlorür in dem Spectrum der Flamme erkennen.

Die Reaction des Kaliums und Natriums wird durch die Gegenwart des Strontiums nicht gestört. Auch die Lithiumreaction tritt neben den drei erwähnten in voller Deutlichkeit auf, wenn die Lithiummenge gegen die des Strontiums nicht zu gering ist. Die Linie $Li\,\alpha$ erscheint dann als ein schmaler

intensiv rother, scharf begrenzter Streifen auf dem schwächer rothen Grunde des breiten Strontiumstreifens *Sr β*.

Calcium.

Das Calciumspectrum lässt sich schon auf den ersten Blick von den vier bisher betrachteten Spectren daran unterscheiden, dass es im Grün eine höchst charakteristische und intensive Linie, *Ca β*, enthält. Als zweites nicht minder charakteristisches Kennzeichen kann die ebenfalls sehr intensive Orangelinie *Ca α* dienen, welche erheblich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin liegt als die Natriumlinie *Na α* und die Orangelinie des Strontiums *Sr α*. Durch Abbrennen eines Gemenges von Calciumchlorür, Kaliumchlorat und Milchzucker erhält man einen Rauch, der ungefähr von gleicher Empfindlichkeit ist mit dem unter denselben Verhältnissen hervorgebrachten Strontiumchlorürrauch. Aus den auf diese Weise angestellten Versuchen ergab sich, das $\frac{6}{100000}$ Milligrm. Calciumchlorür in der Flamme noch leicht und mit völliger Sicherheit erkannt werden können.

Barium.

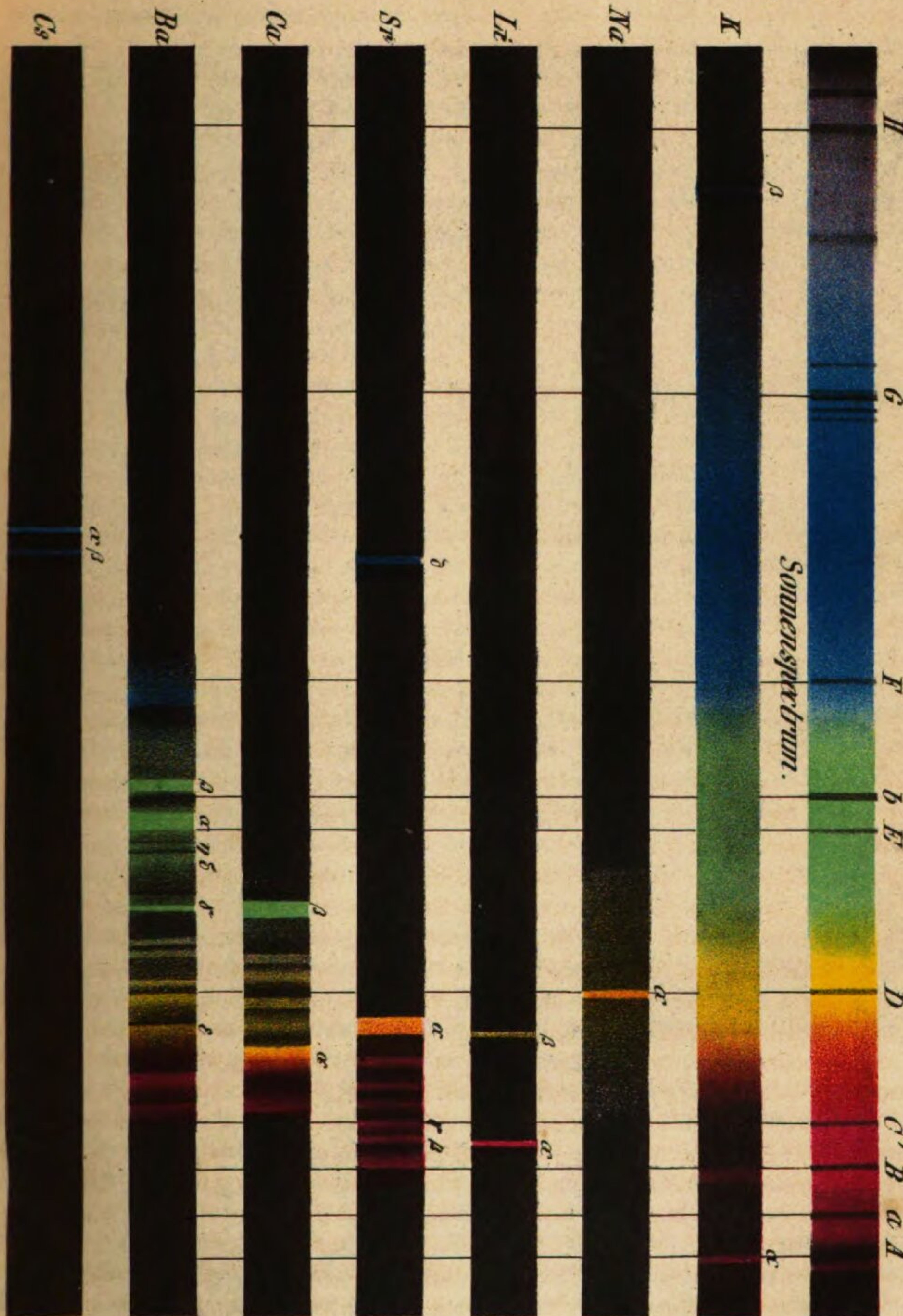
Das Bariumspectrum ist das verwickeltste unter den Spectren der Metalle der Calciumgruppe.

Von den bisher betrachteten unterscheidet es sich schon auf den ersten Blick durch die grünen Linien *Ba α* und *Ba β*, welche alle übrigen an Intensität übertreffen und bei schwacher Reaction zuerst erscheinen und zuletzt wieder verschwinden. *Ba γ* ist weniger empfindlich, aber immer noch als charakteristische Linie zu betrachten. Die verhältnissmässig ziemlich grosse Ausdehnung des Spectrums ist Ursache, dass überhaupt die Spectralreaction des Bariums etwas weniger empfindlich ist als die der bisher betrachteten Metalle, doch wird $\frac{1}{1000}$ Milligrm. Bariumchlorür in der Flamme noch mit Deutlichkeit angezeigt.

Ein Gemenge von Natrium-, Kalium-, Lithium-, Calcium-, Strontium- und Bariumchlorür, welches von jedem dieser sechs Stoffe $\frac{1}{10}$ Milligrm. enthielt, wurde in die Flamme gebracht und beobachtet. Zuerst erschien die intensiv gelbe Natriumlinie *Na α* auf dem Untergrunde eines schwachen continuirlichen Spectrums. In dem Maasse, als diese zu erblassen begann, entwickelte sich die scharf begrenzte intensiv rothe Linie des Lithiums *Li α* und jenseits derselben noch weiter von der Natriumlinie entfernt die mattere Kaliumlinie *K α*, indess die Bariumlinien *Ba α* und *Ba β* in ihrer charakteristischen Lage und eigenthümlichen Schattirung auf das Deutlichste hervortraten. Indem sich darauf die Verbindungen des Kaliums, Lithiums und Bariums nach und nach verflüchtigten, erblassten oder verschwanden ihre Linien wieder allmälig der Reihe nach, bis sich nach einigen Minuten aus den immer weniger überlagerten Linien des Calciums und Strontiums, wie aus einem Nebelbilde, die Linien *Ca α*, *Ca β* und *Sr α*, *Sr β*, *Sr γ* und *Sr δ* mit aller Schärfe in ihrer charakteristischen Form, Schattirung und Lage hervorhoben, um dann erst nach sehr langer Zeit wieder zu erblassen und gänzlich zu verschwinden.

zu Seite 442.

Sonnenspectrum
und die Spectren der Metalle der Natrium- und Calciumgruppe.



Die Abwesenheit irgend eines oder mehrerer dieser Gemengtheile giebt sich bei diesen Beobachtungen augenblicklich durch die Abwesenheit der ihnen zugehörigen Linien zu erkennen.

In einer andern Abhandlung theilt *Bunsen* mit:

»— — — — — Da die Empfindlichkeit dieser Spectralreactionen gross genug ist, um noch wenige Hunderttausendtel, ja Milliontel eines Milligramms der Alkalien und alkalischen Erden neben einander mit Sicherheit zu erkennen, so ist es uns gelungen, einzelne, bisher für selten gehaltene Stoffe als in der Natur allgemein verbreitete nachzuweisen. So giebt es in der Natur kaum einen Stoff, in welchem nicht Spuren von Natrium vorkämen. Kaum minder allgemein zeigte sich die Verbreitung des Lithiums: wir fanden es in den drei Gemengtheilen vieler Granite, in Kalksteinen des verschiedensten geologischen Alters, in den aus solchen Gesteinen entspringenden Süsswasserquellen, im Meerwasser, in den Aschen der Feldfrüchte und im Blute, der Milch, ja selbst in den Muskeln der Thiere, welche mit diesen Feldfrüchten genährt werden. Strontiumverbindungen sind in den Kalksteinen der verschiedensten Formation, im Meerwasser und in den meisten kalkhaltigen Mineralquellen enthalten. Geht man von der Thatsache aus, dass sich solche durch diese neue Art von Analysen leicht nachweisbare Stoffe, ungeachtet ihrer grossen Verbreitung, doch jeder Wahrnehmung durch die bisherigen Mittel der Analyse würden entzogen haben, wenn nicht zufällig einzelne derselben durch ein besonderes Zusammentreffen localer Umstände in grösseren Mengen zusammengehäuft, das Material zu ihrer Entdeckung geliefert hätten, so liegt die Vermuthung nahe, dass es möglicher Weise ausser solchen schon bekannten, allgemein, aber nur in geringer Menge verbreiteten Elementen noch andere unbekannte von ähnlicher Verbreitung geben könne, die nirgends in so concentrirter Form auftreten, um durch unsere gewöhnlichen analytischen Mittel erkannt werden zu können. Diese Vermuthung hat sich gleich bei den ersten Nachforschungen bewährt, welche ich nach dieser Richtung hin zunächst nur in Beziehung auf die Alkaligruppe angestellt habe. Es giebt nämlich ausser dem Kalium, Natrium und Lithium wirklich noch ein viertes Alkalimetall, das sich neben jenen dreien in der Mutterlauge verschiedener Soolwasser (im Kreuznacher und Dürkheimer Soolwasser und in der Thermalquelle Ungemach zu Baden-Baden) auf spectralanalytischem Wege mit der grössten Leichtigkeit nachweisen lässt, obgleich in mehreren Kilogrammen des erwähnten Materials kaum einige Kilogramme des neuen Metalls enthalten sind.«

»— — — — — Das Chlorid des neuen Alkalimetalls unterscheidet sich vom Kochsalz und Chlorlithium dadurch, dass es wie Chlorkalium mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag giebt. Von Kalium ist durch die Löslichkeit seines salpetersauren Salzes in Alkohol unterschieden. Die bis zum Selbstleuchten erhitzten Dämpfe seiner Verbindungen geben ein höchst charakteristisches Spectrum. Dasselbe ist der beigegebenen Tafel als das unterste hinzugefügt. Man sieht bei dem ersten Anblick der Zeichnung, dass die auffallende Einfachheit, welche die Spectren der Alkalimetalle vor allen andern ausgezeichnet, sich merkwürdiger Weise auch bei dem neuen Metall wieder-

findet. Sein Spectrum besteht aus nur zwei blauen Linien, einer schwächern, auf die blaue Strontiumlinie fallenden und einer andern nur wenig weiter nach dem blauen Ende des Spectrums hin liegenden, die an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der rothen Linie des Lithiums wetteifert.«

Das neue Metall wurde von *Bunsen*, weil es blaue Spectrallinien zeigt, Caesium genannt.*

III. Gruppe.

Magnium, Beryllium, Aluminium, Chrom, Thorium, Cer, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium, Therbium.

Die Oxüre dieser Metalle sind in Wasser vollkommen unlöslich und haben ein erdiges Aussehen. Man nennt sie daher eigentliche Erden und die ihnen zu Grunde liegenden Metalle: »Erdmetalle oder Metalle der Erden.«

Die Sulfüre dieser Metalle sind nur unvollkommen untersucht. Mit Wasser in Berührung gehen sie unter Entwicklung von Hydriumsulfür in die entsprechenden Hydrate über. Die Hydrate sind in Wasser völlig unlöslich. Die Sulfhydrate existiren entweder gar nicht oder sind doch höchst unbeständig.

Wir nennen diese Gruppe, nach dem verbreitetsten ihrer Metalle, die Aluminiumgruppe.

Magnium.

Mgt: 12 = Mg; Atgt: 12 = [*Mg*].

Syn. **Magnesium.**

Vorkommen. Das Magnium gehört zu den sehr verbreiteten Elementen. Als Carbonat und Silicat bildet es einen wesentlichen Bestandtheil vieler Mineralien und mehrerer Gebirgsarten. Als Chlorür findet es sich in geringer Menge im Meerwasser, als Sulfat in vielen Mineralwässern, in geringer Menge fast in jedem Brunnenwasser. — Im Pflanzenreich kommt es als Bestandtheil verschiedener Salze (in den Pflanzenaschen als Carbonat), im Thierreich hauptsächlich als Phosphat und Carbonat vor.

Geschichte und Darstellung. Das Magnium wurde zuerst von *Davy* durch Behandlung von Magniumoxür mit Kaliumgas, und später von *Bussy* und *Liebig* nach der von *Wöhler* zur Darstellung des Aluminiums aus dem Aluminiumchlorid befolgten Methode, durch Einwirkung von Kalium auf geschmolzenes Magniumchlorür dargestellt. 1852 wurde es von *Bunsen* durch Elektrolyse des Magniumchlorürs in vollkommen reinem Zustand erhalten. 1857 verbesserte *Deville* die Methode zur Gewinnung aus dem Magniumchlo-

* Während des Drucks dieser Bogen veröffentlichte *Bunsen* die Entdeckung noch eines neuen Metalls, welches ebenfalls in die Natriumgruppe zu gehören scheint.

rür mittels Natrium oder Kalium, so dass gegenwärtig die Darstellung dieses interessanten Metalls in grössern Mengen durchaus keine Schwierigkeiten mehr darbietet.

Eigenschaften. Silberweisses, ductiles Metall, auf dem Bruch krystallinisch, von 1,743 specifischem Gewicht, krystallisirt in Oktaëdern. Es schmilzt in schwacher Glühhitze und lässt sich in hoher Temperatur, besonders in einem Strome von Hydriumgas destilliren. An trockner Luft ist es ganz unveränderlich, beim Erhitzen verbrennt es mit intensivem weissem Lichte. (Ein Magniumdraht kann durch eine Spiritusflamme entzündet werden und brennt dann von selbst mit glänzendem Lichte weiter fort). — Auf Wasser wirkt es bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein, und verändert sich deshalb an der Luft nur sehr wenig. Die Wasserzersetzung beginnt erst bei 30° und wird bei 100° sehr lebhaft.

Mit Chlorgas vereinigt es sich direct unter Feuererscheinung zu Magniumchlorür. Aus Hydriumsalzen deplacirt es das Hydrium. Wirft man etwas Magnium auf eine concentrirte Lösung von Hydriumchlorür, so ist die durch die Reaction freiwerdende Wärme so intensiv, dass sich das Hydriumgas entzündet.

In der neuesten Zeit hat man versucht, von dem durch verbrennende Magniumdrähte erzeugten intensiven Lichte in der Photographie Anwendung zu machen.

Um das Magnium in Drähte zu formen, wird es nahe bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt und dann bei dieser Temperatur, ähnlich wie das Kalium und Natrium, mittels einer Presse durch eine kleine Oeffnung getrieben.

a. Magnium und die elektronegativen Monode.

Magniumchlorür: $MgCl$; Chlormagnesium. — Findet sich in grosser Menge im Seewasser und in den Salzsoolen, in geringer Menge fast in jedem Quellwasser. (Das Feuchtwerden des Kochsalzes ist durch eine Beimengung dieses Salzes bedingt).

Das Magniumchlorür ist eine leicht schmelzbare grossblättrige, seidenglänzende krystallinische Masse; nimmt unter starker Erhitzung 3 Mgte. Krystallwasser auf und ist dann in Wasser sehr leicht löslich. An feuchter Luft zieht es sehr rasch Wasser an und zerfliesst. Aus der wässrigen Lösung schiessen Krystalle der Formel: $MgCl + 3\,H_2O$ an, welche an der Luft ebenfalls sehr rasch zerfliessen.

Werden die Krystalle erhitzt, so findet eine interessante Umsetzung ihrer Bestandtheile statt. Es vereinigt sich nämlich ein Theil des Oxygens des Krystallwassers mit dem Magnium zu Magniumoxür und ein Theil des Hydriums des Krystallwassers mit dem Chlor des Magniumchlorürs zu Hydriumchlorür; dieses letztere entweicht mit dem überschüssigen Krystallwasser und zurückbleibt Magniumoxür. Die Reaction giebt folgendes Schema: $2\,(MgCl + 3\,H_2O)$ geben $5\,H_2O$ u. $2\,HCl$ u. Mg_2O.

Durch dieses Verhalten unterscheiden sich die Chlorüre dieser Metallgruppe wesentlich von den der vorhergehenden; denn wir sahen dort, dass

durch Erhitzen der wasserhaltigen Chlorüre jener Gruppe einfach das Wasser entweicht und die betreffenden Chlorüre zurückbleiben.

Die wässrige Lösung des Magniumchlorürs erhält man am einfachsten durch Behandlung von Magniumoxür oder Magniumcarbonat mit wässrigem Hydriumchlorür: $Mg_2\,C\,O_3$ u. $2\,H\,Cl$ geben $H_2\,O$ u. $C\,O_2$ u. $2\,Mg\,Cl$. — Da, wie erwähnt, durch Eindampfen der Lösung nicht das wasserfreie Chlorür erhalten werden kann, so muss zur Darstellung des letzteren ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Das wasserfreie Magniumchlorür wird erhalten, wenn man über glühendes Magniumoxür Chlorgas leitet. Die Reaction ist ganz genau dieselbe, wie die bei der Einwirkung von Chlor auf Calciumoxür (vergl. S. 117). — Einfacher erhält man es aber durch Entwässern und Glühen des weiter unten zu beschreibenden Magnium-Ammoniumchlorürs.

Magniumbromür und Magniumiodür sind dem Chlorür ganz ähnlich. Beide Salze finden sich in geringer Menge im Seewasser und den Salzsoolen sowie in gewissen brom- und jodhaltigen Mineralwässern.

Magnium-Kaliumchlorür. Mit Kaliumchlorür bildet das Magniumchlorür ein sogenanntes Doppelsalz, welchem die Formel: $K\,Cl + 2\,Mg\,Cl + 6\,H_2\,O$ entspricht. Diese Formel geht durch 3 dividirt in: $(K_{1/3}\,Mg_{2/3})\,Cl + 2\,H_2\,O$ über, wonach sich das Salz als ein Magniumchlorür betrachten lässt, in welchem $\frac{1}{3}$ Mgt. Magnium durch $\frac{1}{3}$ Mgt. Kalium vertreten ist. Es scheidet sich beim Verdampfen der Mutterlauge des Seewassers und mancher Salzsoolen aus. — Gemenge von Kaliumchlorür- und Hydriumchlorürlösungen können, wenn das Kaliumchlorür vorwaltet, zur Trockne eingedampft und vollkommen entwässert werden, ohne dass die Chlorüre selbst Zersetzung erleiden. Solche Gemenge können in vielen Fällen das schwieriger darstellbare Magniumchlorür ersetzen.

Das Magniumchlorür ist das geeignetste Material zur Darstellung des Magniums. Das Magnium wird aus demselben entweder durch Natrium abgeschieden oder man unterwirft das Magniumchlorür nach der beim Strontiumchlorür beschriebenen Methode der Elektrolyse. — In beiden Fällen kann man statt des reinen Magniumchlorürs das erwähnte Kalium-Magniumchlorür anwenden.

Magnium-Ammoniumchlorür. Diese Verbindung wird unter Abscheidung von Magniumhydrat erhalten, wenn eine Lösung von Magniumchlorür mit Ammoniakflüssigkeit versetzt wird. — Beim Eindampfen zur Krystallisation erhält man Krystalle, welchen die Formel: $(H_4\,N)\,Cl + 2\,Mg\,Cl + 6\,H_2\,O$ oder $((H_4\,N)_{1/3}\,Mg_{2/3})\,Cl + 2\,H_2\,O$ entspricht.

Das durch Vermengen von Magniumchlorür und Ammoniumchlorür erhaltene Doppelsalz lässt sich, besonders bei vorwaltendem Ammoniumchlorür, zur Trockne verdampfen und vollkommen entwässern, ohne Zersetzung zu erleiden. Beim Erhitzen des Rückstandes bleibt unter Entweichen von Ammoniumchlorür das reine Magniumchlorür zurück. (Methode zur Darstellung des Magniumchlorürs).

Magniumfluorür: Mg F. Wird durch Behandlung von Magniumoxür mit Hydriumfluorür erhalten. In Wasser unlöslich. Anschluss des Magniums an die Metalle der Calcium-Gruppe.

Magniumsilicofluorid: Mg_2 Si F_6. Durch Eintragen von Magnesia in Hydriumsilicat und Abdampfen. Das Salz bleibt als gummiartige Masse zurück; sehr leicht in Wasser löslich.

Magniumborofluorid: Mg B F_4, entsteht beim Eintragen von Magniumoxür oder -carbonat in Hydriumborofluorid. — In Wasser sehr leicht löslich.

b. Magnium und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Magniumoxür: Mg_2 O; Magnesia, Talkerde, Bittererde, Magnesia usta: [*Mg O*]. Das Magniumoxür entsteht beim Verbrennen des Magniums an der Luft. Dargestellt wird es fast ausschliesslich durch Glühen des im Handel vorkommenden Carbonats. Hiervon führt es den Namen gebrannte Magnesia oder Magnesia usta.

Weisses voluminöses Pulver, in sehr starker Glühhitze etwas dichter werdend; specifisches Gewicht: 3,64. Nur in den höchsten Hitzegraden schmelzbar. Nach starkem Glühen ist es in Wasser vollkommen unveränderlich. Bei möglichst geringer Hitze dargestellt verbindet es sich mit Wasser unter Erwärmung zu Magniumhydrat. Mit Hydriumsalzen giebt es wie alle Oxüre die entsprechenden Magniumsalze.

Das Magniumoxür kommt als Mineral in Oktaëdern krystallisirt vor. Die Krystalle sind von bedeutender Härte und 3,75 specifischem Gewicht. Ein geringer Theil des Magniums ist in den Krystallen stets durch Eisen vertreten.

Magniumhydrat: Mg H_1 O; Magnesiahydrat: [*Mg O*, *H O*]. Wird als weisser voluminöser Niederschlag erhalten, wenn die Lösung eines Magniumsalzes mit Natriumhydrat versetzt wird. Nach dem Trocknen stellt der Niederschlag ein weisses Pulver dar; in der Hitze spaltet es sich in Magniumoxür und Hydriumoxür. In Wasser ist das Hydrat so gut wie unlöslich. (1 Gwth. desselben braucht 55000 Theile Wasser zur Lösung).

Das Magniumhydrat kommt als Mineral, Brucit, im hexagonalen System krystallisirt vor.

An der Luft geht das künstlich dargestellte Magniumhydrat nach und nach in Carbonat über.

β. Mit Schwefel.

Magniumsulfür: Mg_2 S; Schwefelmagnesium: [*Mg S*]. Es entsteht, wenn Magniumoxür in der Glühhitze mit Hydriumsulfür behandelt wird. — Mit kaltem Wasser in Berührung scheint sich eine geringe Quantität lösliches Magniumsulfhydrat zu bilden. Von warmem Wasser wird es unter Entwicklung von Hydriumsulfür und Hinterlassung von Magniumhydrat zersezt.

Ueber das Verhalten des Magniums zum Selen und Tellur ist so gut wie nichts bekannt.

γ. Mit Silicium.

Magniumsilicür. Magnium und Silicium vereinigen sich beim Erhitzen zu spröden grauen glänzenden Massen. Auch lassen sich magniumsilicürhaltige Massen erhalten, wenn man 40 Gwthe. Magniumchlorür, 35 Gwthe. Natriumsilicofluorid, 10 Gwthe. Natriumchlorür vollkommen trocken in einer heissen Reibschale innig vermischt, mit 20 Gwthn. in möglichst kleine Stückchen zerschnittenem Natrium durch Schütteln vermengt und das Gemenge in einen bis zum Rothglühen erhitzten Tiegel auf einmal einschüttet. Nach kurzer Zeit giebt sich die eintretende Reaction durch prasselndes Geräusch zu erkennen. Nach Beendigung der Reaction lässt man den Tiegel erkalten und zerschlägt ihn.

Das so erhaltene Magniumchlorür ist in den enstandenen Fluorüren und Chlorüren in Form metallisch glänzender eisenschwarzer Blättchen und Kügelchen vertheilt.

Die Zusammensetzung der Magniumsiliciumverbindungen ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. — Sie geben mit Hydriumsalzen (einige auch mit Ammoniumchlorür) übergossen selbstentzündliches Hydriumsilicür. — (Siehe oben Seite 336).

Ueber das Verhalten des Magniums zu den Trioden ist nichts bekannt.

a. Monodiodsalze.

Magniumchlorot: $Mg\,Cl\,O$. Entsteht neben Magniumchlorür durch Behandeln von in Wasser suspendirtem Magniumhydrat mit Chlorgas. Es hat die bleichenden Eigenschaften der entsprechenden Calciumverbindung.

Magniumchlorat: $Mg\,Cl\,O_3$. Durch Wechselzersetzung einer Lösung von Bariumchlorat und Magniumsulfat erhalten, wobei sich unlösliches Bariumsulfat und lösliches Magniumchlorat bildet. Durch Abdampfen wird eine krystallisirte Masse der Formel: $Mg\,Cl\,O_3 + 3\,H_2\,O$ erhalten.

Ganz ähnlich sind die Salze der übrigen Monode.

b. Didiodsalze.

α. Mit Schwefel.

Magniumsulfit: $Mg_2\,S\,O_3$; schwefligsaure Magnesia: [MgO,SO_2]. Wird durch Behandeln von in Wasser suspendirtem Magniumhydrat mit Schwefeldioxyd erhalten. Aus der wässrigen Lösung schiessen Krystalle der Formel: $Mg_2\,S\,O_3 + 6\,H_2\,O$ an.

Magniumsulfat: $Mg_2\,S\,O_4$; schwefelsaure Magnesia: [MgO,SO_3]. Wird durch Entwässerung des krystallisirten wasserhaltigen Salzes erhalten.

Weisse Masse, von 2,606 specifischem Gewicht, in starker Glühhitze schmelzbar. Beim Glühen mit Kohle entwickelt sich Carbondioxyd und Schwefeldioxyd, während Magniumoxür frei von allem Magniumsulfür hinterbleibt.

(Unterschied im Verhalten der Sulfate der Alkali- und alkalischen Erdmetalle).

Das Magniumsulfat nimmt unter starker Erhitzung Krystallwasser auf und ist dann in Wasser unter Erkältung löslich. Aus der nicht zu gesättigten warmen Lösung oder beim freiwilligen Verdunsten derselben schiessen Nadeln oder farblose durchsichtige rhombische Säulen an, welche 7 Mgte. Krystallwasser enthalten: $Mg_2\ S\ O_4 + 7\ H_2O$. Dieses Salz kommt im Handel unter dem Namen **Bittersalz**, **englisches Salz** oder auch **Sal amarum** vor.

Das Bittersalz: $Mg_2\ S\ O_4 + 7\ H_2\ O$ verliert bei 150° 6 Mgte. Krystallwasser und geht dadurch in: $Mg_2\ S\ O_4 + H_2\ O$ über. Das letzte Mgt. Wasser entweicht erst bei einer Temperatur von 200°. Bringt man die wässrige concentrirte Lösung des Salzes bei einer Temperatur über 30° zur Krystallisation, so schiessen daraus Krystalle der Formel: $Mg_2\ S\ O_4 + 6\ H_2\ O$ an. Dieses Salz wird auch erhalten, wenn das gewöhnliche Bittersalz längere Zeit bei einer Temperatur von 52° erhalten wird. Die Bittersalzkrystalle werden dabei unter Verlust von 1 Mgt. Wasser trübe und gehen in ein Aggregat der Krystalle mit 6 Mgtn. Wasser über. — Das wasserhaltige Magniumsulfat hat einen ausgeprägt bittern Geschmack.

In wässriger Lösung kommt das Magniumsulfat im Meerwasser vor und ist ein wesentlicher Bestandtheil vieler Mineralwässer (Bitterwasser). Die Bitterwässer treten immer da auf, wo gypshaltiges Wasser auf Magniumcarbonat einwirkt: $Ca_2\ S\ O_4$ u. $Mg_2\ C\ O_3$ geben $Ca_2\ C\ O_3$ u. $Mg_2\ S\ O_4$.

Gegenwärtig wird das meiste Magniumsulfat aus der Mutterlauge des Meerwassers so wie der Salzsoolen gewonnen.

Das Magniumsulfat findet in der Medicin und in den Laboratorien Anwendung und ist das Material zur Darstellung fast aller übrigen Magniumverbindungen.

Magnium-Hydriumsulfat: $Mg\ H,\ S\ O_4$. Durch Behandlung von Magniumsulfat mit heissem Hydriumsulfat entsteht eine syrupartige Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten verschobene 6seitige Tafeln, deren Zusammensetzung durch die Formel: $Mg\ H,\ S\ O_4$ gegeben ist, ausscheiden. Durch Wasser werden die Krystalle, wie die entsprechende Barium- und Calciumverbindung, zersetzt.

Magnium-Kaliumsulfat: $Mg\ K,\ S\ O_4 + 3\ H_2\ O$; schwefelsaure Kali-Magnesia: $[K\ O,\ S\ O_3 + Mg\ O,\ S\ O_3 + 6\ H_2\ O]$. Aus einer gemischten Lösung von Kalium- und Magniumsulfat schiessen grosse Krystalle des monoklinoëdrischen Systems an. Das Salz scheidet sich auch aus den Mutterlaugen des Seewassers und der Salzsoolen aus.

Magnium-Ammoniumsulfat: $(H_4\ N)\ Mg,\ S\ O_4 + 3\ H_2\ O$. Dem vorigen Salz in jeder Beziehung ähnlich. — Ausserdem existiren noch viele Magniumsulfate, in welchen ein Theil des Magniums durch andere Metalle vertreten ist.

β. Mit Selen und Tellur.

Magniumselenit: $Mg_2\ Se\ O_3$ wird durch Abdampfen der wässrigen Lösung in kleinen glänzenden Krystallen erhalten. Das Magnium-Hydriumselenit: $Mg\ H,\ Se\ O_3$ ist eine teigige nicht krystallisirbare zerfliessliche Masse.

Magniumselenat: $Mg_2\ Se\ O_4 + 7\ H_2\ O$. Es ist das vollkommenste Analogon des Magniumsulfats und ist mit ihm isomorph.

Magniumtellurit scheidet sich beim Vermischen einer concentrirten Bittersalzlösung mit Natriumtellurit als schwer lösliche Masse aus.

Magniumtellurat: $Mg_2\ Te\ O_4$. Man vermischt eine concentrirte Lösung von Bittersalz mit Natriumtellurat. Das Salz scheidet sich in weissen, in viel Wasser löslichen Flocken aus.

γ. Mit Carbon.

Magniumcarbonat: $Mg_2\ C\ O_3$; kohlensaure Magnesia: [*Mg O*, *C O*$_2$]. Das Salz findet sich in der Natur unter dem Namen Magnesit als dichte weisse Masse, oft in bedeutender Menge. Es kommt im hexagonalen System krystallisirt vor und heisst dann Magnesitspath. Es ist mit dem Kalkspath isomorph.

Wird die Lösung eines Magniumsalzes mit Kalium- oder Natriumcarbonat versetzt, so bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen eine zarte, leichte, weisse Masse bildet, bekannt unter dem Namen Magnesia alba. Es ist je nach der Temperatur und Concentration der Lösung ein Gemenge von mehr oder weniger Magniumhydrat und Magniumcarbonat. Aus der abfiltrirten Lösung, welche Magnium-Hydriumcarbonat enthält, krystallisirt nach einiger Zeit unter Abdunsten von Carbondioxyd Magniumcarbonat mit 3 Mgtn. Krystallwasser: $Mg_2\ C\ O_3 + 3\ H_2\ O$. — Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn zu in Wasser suspendirter Magnesia alba Carbondioxyd geleitet wird. Es entsteht zuerst die Lösung von Magnium-Hydriumcarbonat, aus welcher sich dann die Krystalle abscheiden.

Die Magnesia alba ist ein geschätztes Arzneimittel.

Das Magniumcarbonat ist häufig ein Bestandtheil der im thierischen Organismus sich bildenden Concremente.

Mischungsgewichtsbestimmung des Magniums. Hierzu eignet sich vor allem der reine krystallisirte Magnesit. Es wurde eine bestimmte Gewichtsmenge desselben durch Glühen in Magniumoxür übergeführt und aus dem entwichenen Carbondioxyd das Mischungsgewicht des Magniumoxürs und daraus das des Magniums berechnet. Im Mittel von 11 Versuchen erhielt man die Zahl 12,02, weshalb man vollkommen berechtigt ist, als eigentliches Mischungsgewicht die Zahl 12 zu setzen.

Magnium-Kaliumcarbonat: $Mg\ K,\ C\ O_3 + 2\ H_2\ O$. Wird durch Behandeln von Magnesia alba mit Kalium-Hydriumcarbonat erhalten. Gerade rhombische Prismen, welche durch Wasser zersetzt werden. — Ganz ähnlich sind die Salze: $Mg\ Na,\ C\ O_3 + 2\ H_2\ O$ und $Mg\ (H_4\ N),\ C\ O_3 + 2\ H_2\ O$.

Wird eine Lösung von Magniumchlorür mit Kalium-Hydriumcarbonat versetzt, so scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle aus, deren Zusammensetzung folgende empirische Formel entspricht: $Mg_2 K H_9 C_2 O_{10}$. Nimmt man an, dass hierin 4 Mgte. Wasser als Krystallwasser enthalten seien und dividirt man die ganze Formel durch 2, so geht sie in: $(Mg K_{1/2} H_{1/2}) C O_3 + 2 H_2 O$ über. Diese Formel stimmt mit den Formeln der so eben erwähnten Carbonate vollkommen überein. Wir haben es hier also mit einem Carbonat zu thun, in welchem das eine Mgt. Metall durch 1 Mgt. Magnium, das andere durch ½ Mgt. Kalium und ½ Mgt. Hydrium vertreten ist. — Für dieses Carbonat hat man die atomistische Formel: $[2 (Mg O, C O_2) + K O, 2 C O_2 + 9 H O]$ aufgestellt.

Magnium-Calciumcarbonate. In diesen in grosser Menge als Gesteine vorkommenden Verbindungen vertritt sich das Magnium und Calcium in wechselnden Mengen, so dass ihre Zusammensetzung durch die Formel: $Mg_{2-n} Ca_n, C O_3$, worin $n < 2$, gegeben ist. — Diese Verbindungen werden im Allgemeinen mit dem Namen Bitterspath oder Dolomit bezeichnet, während, wenn die beiden Carbonate bloss gemengt sind, man diese Gesteine dolomitische Kalke, Bitterkalke oder kalkhaltige Magnesite nennt. Beide Arten von Gesteinen sind ein geschätztes Baumaterial.

Magniumsulfocarbonat: $Mg_2 C S_3$. Wird durch Wechselzersetzung einer Lösung von Magniumsulfat und Bariumsulfocarbonat erhalten. — Eine in Wasser sehr leicht lösliche, sehr unbeständige Verbindung.

δ. Mit Silicium.

Wird die Lösung eines Magniumsalzes mit der Lösung eines Silicats versetzt, so entstehen weisse Niederschläge von Magniumsilicaten aber ohne bestimmte Zusammensetzung.

In der Natur kommen mehrere ausgezeichnet krystallisirte Silicate vor, welche Magnium als wesentlichen Bestandtheil entweder allein oder zugleich mit andern Metallen enthalten. — Näheres hierüber unter den Silicaten.

b. Tridiodsalze.

α. Mit Nitrogen.

Magniumnitrat: $Mg N O_3$; salpetersaure Magnesia: $[Mg O, N O_5]$. Wird durch Eintragen von Magnesia alba in Hydriumnitrat erhalten. Aus der gesättigten Lösung schiesst das Salz mit 3 Mgtn. Wasser in rhombischen Säulen an. An der Luft zerfliesslich, in 9 Gwthn. Wasser löslich, in Alkohol fast unlöslich.

β. Mit Phosphor.

Trimagniumphosphat: $Mg_3 P O_4$. Man vermischt die Lösung eines Magniumsalzes mit Trinatriumphosphat. — Weisser Niederschlag. (Die Angaben über den Wassergehalt desselben sind schwankend).

Dimagnium-Hydriumphosphat: $Mg_2 H, P O_4$. In der Lösung eines Magniumsalzes entstehen durch Zusatz von gewöhnlichem Natriumphosphat: $Na_2 H, P O_4$, büschelförmige zarte Prismen dieses Phosphats mit 7 Mgtn. Krystallwasser: $Mg_2 H, P O_4 + 7 H_2 O$. — Die Krystalle sind in Wasser schwer löslich und verwittern an der Luft. Bei 100° verlieren sie 4 Mgte. Wasser und gehen in ein Salz des Formel: $Mg_2 H, P O_4 + 3 H_2 O$ über.

Magniumphosphate finden sich in den Pflanzen besonders im Getreidesamen, im Thierkörper besonders in den Knochen und manchen Concrementen.

Dimagnium - Ammoniumphosphat: $Mg_2 (H_4 N), P O_4 + 6 H_2 O$. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia: $2 Mg O, (H_4 N O) PO_5 + 12 H O]$; gewöhnlich Tripelphosphat genannt. Dieses in mehrfacher Beziehung interessante Salz entsteht als krystallinischer Niederschlag, wenn eine mit Ammoniumchlorür und Ammoniakflüssigkeit vermischte Lösung eines Magniumsalzes mit gewöhnlichem Natriumphosphat (Dinatrium-Hydriumphosphat) versetzt wird.

Sind die Lösungen sehr verdünnt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, aber dann in mit blossen Augen erkennbaren Kryställchen. — Das Tripelphosphat ist in Wasser so gut wie unlöslich. Beim Erhitzen entweicht Ammoniak und Wasser mit Hinterlassung von Tetramagniumphosphat: $Mg_4 P_2 O_7$.

Dieses Verhalten der löslichen Phosphate gegen lösliche Magniumsalze ist für die analytische Chemie von grosser Wichtigkeit, indem dadurch sowohl die Gegenwart der Phosphate, als umgekehrt auch die der Magniumsalze erkannt und ihrer Quantität nach bestimmt werden kann.

Das Tripelphosphat bildet häufig die im thierischen Organismus, im Darmcanal und der Harnblase, vorkommenden Concrementen. In faulendem Harn bilden sich nach und nach schöne Krystalle des Salzes, insofern sich in demselben durch die Zersetzung des Harnstoffs nach und nach Ammoniak entwickelt, welches mit dem in Lösung befindlichen Magniumphosphat zu unserer Verbindung zusammentritt. Wird zu frisch gelassenem Harn Ammoniak gesetzt, so scheidet sich das fragliche Salz sogleich als weisser aus mikroskopischen Krystallen bestehender Niederschlag aus.

γ. Mit Arsen und Antimon.

Magniumarsenit entsteht durch Vermischen von Ammoniumarsenit mit einem gelösten Magniumsalz.

Magniumarsenate. Sie sind im Allgemeinen den entsprechenden Phosphaten ganz ähnlich.

Wird die Lösung eines mit Ammoniumchlorür und Ammoniak versetzten Magniumsalzes mit einer Arsenatlösung vermischt, so entsteht unlösliches

Dimagnium - Ammoniumarsenat: $Mg_2 (H_4 N), As O_4 + 6 H_2 O$ als weisser krystallinischer Niederschlag. Dieses Verhalten ist wichtig, denn es beruht hierauf in der analytischen Chemie eine Methode zur quantitativen

Bestimmung der Arsenate. Zugleich unterscheiden sich durch dieses Verhalten die Arsenate von den Arseniten, da die letztern, zu einer mit einer hinreichenden Menge Ammoniumchlorür versetzten Lösung eines Magniumsalzes gefügt, keinen Niederschlag hervorbringen.

Die Salze des Magniums mit Antimon und Sauerstoff sind nicht näher untersucht. — Werden Magniumsalzlösungen mit Antimonatlösungen versetzt, so entstehen weisse Niederschläge von Magniumantimonaten.

Die Magniumsulfarsenate und -sulfantimonate sind, so weit man sie kennt, die Analoga der bisher besprochenen Sulfosalze.

δ. Mit Boron.

Magniumoxyd schmilzt mit Bortrioxyd zu einer glasartigen Masse zusammen.

Magniumborat: $Mg B O_2 + 4 H_2 O$; borsaure Magnesia: [$Mg O, B O_3 + 8 H O$]. Die wässrigen Lösungen der Magniumsalze werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht von Boraxlösung gefällt. Beim Erwärmen entsteht ein Niederschlag, der sich aber beim Erkalten der Flüssigkeit wieder auflöst. Nach einiger Zeit setzen sich daraus bei 0^0 Krystalle der Formel: $Mg B O_2 + 4 H_2 O$ ab.

In Gyps eingesprengt findet sich bei Lüneburg und Segeberg in Holstein ein in Würfeln krystallisirtes Borat, welches neben Oxygen auch Chlor enthält. Man giebt dem Mineral gewöhnlich die atomistische Formel: [$3 (3 Mg O, 4 B O_3) + Mg Cl$]. Da jedoch bei der Analyse der Borgehalt des Minerals stets durch den Verlust bestimmt und sämmtliches Bor als Bortrioxyd in Rechnung gebracht wurde, so kann obiger Formel durchaus kein Werth beigelegt werden, weil nicht entschieden wurde, ob nicht ein Theil des Oxygens, welches man mit dem Bor verbunden betrachtet, durch Chlor vertreten ist. Setzen wir nämlich in obiger atomistischer Formel statt der Atomgewichte unsere Mischungsgewichte, so erhalten wir: $Mg_{14} B_{16} O_{30} (Cl_2)$. Dividiren wir diese Formel durch 16, so geht sie in: $Mg_{7/8} B O_{15/8} (Cl_2)_{1/16}$. Es fehlt aber hiernach nur $\frac{1}{8}$ Mgt. Magnium und $\frac{1}{8}$ Mgt. Chlor, um den Boracit als ein Monoborat erscheinen zu lassen, in welchem ein geringer Theil des Oxygens durch Chlor vertreten ist. Man wird daher in Anbetracht der Schwierigkeit der Analyse dieser Verbindungen gut thun, einstweilen dem Boracit die Formel: $Mg B (O_{1-n} (Cl_2)_n)_2$, worin n ungefähr $\frac{1}{32}$ bezeichnet, beizulegen.

Ein Mineral, Stassfurthit, von ganz ähnlicher Zusammensetzung ist neuerdings im Steinsalzlager von Stassfurth aufgefunden worden. Man hat für dieses die atomistische Formel: [$2 (3 Mg O + 4 B O_3) + Mg Cl + H O$] aufgestellt. Setzen wir auch hier, wie oben, für die Atomgewichte unsere Mischungsgewichte, so erhalten wir: $Mg_{14} H_2 B_{16} O_{31} (Cl_2)$. Diese Formel geht durch 16 dividirt in: $(Mg_{7/8} H_{1/8}) B (O_{31/32} (Cl_2)_{1/32})_2$ über, und zeigt also ein Borat an, in welchem $\frac{1}{8}$ Mgt. Magnium durch $\frac{1}{8}$ Mgt. Hydrium und $\frac{1}{16}$ Mgt. des diodigen Oxygens durch $\frac{1}{8}$ Mgt. des monodigen Chlors vertreten ist.

Beryllium.

Mgt: 4,7 = Be; Atgt: 7 = [*Be*].

Syn. **Glycium.**

Vorkommen. Das Beryllium kommt in verhältnissmässig sehr geringer Menge vor. Es findet sich vorzugsweise als Bestandtheil verschiedener Silicate. Das wichtigste derselben, der Beryll, enthält ausser Beryllium noch Aluminium und entspricht der Formel: Be Al′, Si O_3.* — Wegen des süssen Geschmacks, welcher mehreren Salzen des Berylliums eigen ist, führt das Metall auch den Namen Glycium und wird von einigen Chemikern durch: G bezeichnet. Das Oxür wird dann, obwohl unpassend, Süsserde genannt.

Geschichte. *Vauquelin* erkannte 1798 das Berylliumoxür als eine eigenthümliche Erde; aber erst 1828 wurde von *Wöhler* das Metall im isolirten Zustand dargestellt. 1854 wurde es von *Debray* durch Reduction des Berylliumchlorürs mittels Natrium in grösserm Massstab gewonnen und näher beschrieben.

Eigenschaften. Zinnweisses ductiles Metall, von 2,1 specifischem Gewicht, schmilzt ziemlich leicht; an der Luft unveränderlich und oxydirt sich sogar in der Glühhitze nur oberflächlich; zersetzt das Wasser weder in der Kälte, noch beim Erwärmen; in Chlorgas erhitzt verbrennt es zu Berylliumchlorür. Mit wässrigem Hydriumchlorür und -sulfat in Berührung bildet sich unter Deplacirung des Hydriums lösliches Berylliumchlorür und -sulfat. Das Hydriumnitrat dagegen wird kaum durch das Beryllium zersetzt. Ebenso deplacirt das Beryllium aus wässrigem Kalium- oder Natriumhydrat das Hydrium, indem lösliches Berylliumkalium- oder Berylliumnatriumoxür entsteht.

a. Beryllium und die elektronegativen Monode.

Berylliumchlorür: Be Cl; Chlórberyllium. — Das Berylliumchlorür kann nicht durch Abdampfen seiner wässriger Lösung erhalten werden. Man stellt es dar, indem man Chlorgas in der Glühhitze auf mit Kohle gemengtes Berylliumoxür einwirken lässt. Die Operation wird im Allgemeinen auf dieselbe Weise bewerkstelligt, wie sie schon beim Chlorsilicium näher besprochen wurde. Das flüchtige Berylliumchlorür condensirt sich in den kältern Theilen der Röhre zu weissen glänzenden Nadeln.

Es zieht aus der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an und löst sich in Wasser durch Bindung von Krystallwasser unter starker Erhitzung. Aus der Lösung schiessen beim Krystallisiren wasserhaltige Krystalle der Formel: Be Cl + 2 H_2 O an. Diese Krystalle kann man einfacher dadurch erhalten, dass Berylliumoxür oder -hydrat mit wässrigem Hydriumchlorür behandelt und die so erhaltene wässrige Lösung von Berylliumchlorür durch Eindampfen zur Krystallisation bringt.

Man hat, wie wir weiter unten erörtern werden, der Chlorverbindung

* Vergleiche: Aequivalente des Aluminiums und Eisens Seite 464.

des Aluminiums aus bestimmten Gründen die atomistische Formel: $Al_2 Cl_3$ gegeben. Da nun das Beryllium, wie das Berylliumchlorid mit dem Aluminium und Aluminiumchlorid manche ausgesprochene Aehnlichkeiten zeigt, sahen sich die meisten Chemiker veranlasst, auch dem Berylliumchlorür die Formel: $Be_2 Cl_3$ beizulegen. Da nun bei der Formel: Be Cl der Chlorberylliumverbindung das Mischungsgewicht des Berylliums = 4,7 ist, so muss es bei der Formel: $Be_2 Cl_3$ als $\frac{3 . 47}{2} = \frac{141}{2} = 7$ angenommen werden; denn, da mit 1 Mgt. = 35,5 Gwthn. Chlor 4,7 Gwthe. Beryllium verbunden sind, so sind mit 3 Mgtn. oder 106,5 Gwthn. Chlor 14,1 Gwthe. Beryllium verbunden, und da letztere nach der Formel: $Be_2 Cl_3$ 2 Mischungsgewichten entsprechen, so ergiebt sich als Mischungsgewicht des Berylliums bei der Formel: $Be_2 Cl_3$ des Chlorberylliums die Zahl 7. (Vergleiche S. 38).

Das Berylliumbromür und -iodür ist dem Chlorür ganz ähnlich.

Das Berylliumfluorür ist in Wasser leicht löslich. Das Beryllium unterscheidet sich also hierdurch von den Metallen der Calciumgruppe.

b. Beryllium und die elektronegativen Diode.

Berylliumoxür: $Be_2 O$;* Berylliumoxyd, Beryllerde, Süsserde: [*Be O*]. Weisses Pulver, nur in den höchsten Hitzegraden schmelzbar. Wird stets aus dem Beryll dargestellt.

Gegen Wasser verhält sich das Berylliumoxür ganz indifferent und ist darin völlig unlöslich.

Berylliumhydrat: Be H, O; Beryllerdehydrat: [*Be O, H O*]. Wird durch Fällen der Lösung eines Berylliumsalzes mittels eines Alkalis als gelatinöser Niederschlag erhalten; beim Trocknen liefert es ein weisses amorphes Pulver. In Wasser völlig unlöslich. Beim Erhitzen spaltet es sich in Wasser und Berylliumoxür. Das Berylliumhydrat geht an der Luft, wie das Magniumhydrat, nach und nach in Carbonat über. — Mit Hydriumsalzen behandelt liefert das Berylliumhydrat in Wasser grösstentheils lösliche Salze.

Wird das Berylliumhydrat mit wässrigem Natriumhydrat behandelt, so entsteht unter Bildung von Hydriumoxür Beryllium-Natriumoxür: Be H, O u. Na H, O giebt H_2 O u. Be Na, O. Jedoch ist es wahrscheinlich, dass hiebei die Umsetzung nicht vollständig ist, sondern dass ein Oxür entsteht, welches Beryllium, Natrium und Hydrium, sich zu 2 Mgtn. Metall ergänzend, zugleich enthält. Dieses Hydrat löst sich in überschüssigem geschmolzenem Hydriumoxür (Wasser) auf. — Giebt man zu der Lösung des Beryllium-Natriumhydrats in Wasser einen Ueberschuss von sehr concentrirter Natriumhydratlösung, so scheidet sich aus der Lösung das Beryllium-Natriumoxür aus. Dieses so erhaltene Oxür wird durch Behandlung mit viel reinem Wasser vollständig zersetzt, indem sich die Löslichkeitsverhältnisse des Natriumhydrats und Berylliumhydrats geltend machen; es entsteht wieder Berylliumhydrat, welches ungelöst bleibt und eine Lösung von Natriumhydrat, die verhältniss-

* Wird das Mischungsgewicht des Berylliums als 7 angenommen, so geht die Polarformel dieses Oxyds in: $Be_4 O_3$, die atomistische Formel in: [$Be_2 O_3$] über.

mässig nur sehr wenig Beryllium enthält: Be Na, O u. H_2O giebt Be H, O u. Na H, O. Fügt man aber zu dem Berylliumhydrat von Neuem Natriumhydratlösung, so dass der Einfluss des Hydriumoxürs (Wasser) überwunden wird, so bildet sich wieder lösliches Beryllium-Natriumhydrat. — Fügt man daher zur Lösung eines Berylliumsalzes Natriumhydrat, so entsteht zunächst ein Niederschlag von unlöslichem Berylliumhydrat und das entsprechende Natriumsalz: Be Cl u. Na H, O giebt Na Cl u. Be H, O. — Giebt man zu dem Niederschlag nun einen Ueberschuss von Natriumhydrat, so bildet sich lösliches Beryllium-Natriumhydrat und der anfangs entstandene Niederschlag verschwindet wieder. Erst bei einem sehr grossen Ueberschuss von Natriumhydrat entsteht, indem sich nun unlösliches Beryllium-Natriumoxür ausscheidet, von neuem ein Niederschlag.

Selbstverständlich entsteht auch beim Versetzen einer Lösung von Beryllium-Natriumhydrat mit Hydriumsalzen, indem sich dabei zunächst Natriumsalze bilden, ein Niederschlag von Berylliumhydrat, welcher bei Ueberschuss von Hydriumsalz wegen der Bildung eines löslichen Berylliumsalzes wieder verschwindet. — Aehnlich verhält sich die Lösung des Beryllium-Natriumhydrats gegen Ammoniumchlorür, nur dass das ausgeschiedene Berylliumhydrat durch einen Ueberschuss des letztern nicht in Lösung übergeführt wird; beim Kochen entsteht aber auch hier unter Entwicklung von Ammoniak eine Lösung von Berylliumchlorür: Na Be, O u. 2 (H_4 N) Cl geben Na Cl u. Be Cl u. H_2 O u. 2 H_3 N. — Das Verhalten der Berylliumnatriumhydratlösung gegen Hydriumsalze und Ammoniumchlorür ist für die analytische Chemie nicht ohne Bedeutung.

β. Mit Schwefel.

Die Verbindungen des Berylliums mit Schwefel sind noch sehr wenig untersucht.

Das Berylliumsulfür wurde bisher nur durch directe Vereinigung von Beryllium und Schwefel erhalten. Es giebt mit Wasser ein in Wasser lösliches aber sehr leicht zersetzbares Berylliumsulfhydrat.

Durch Behandeln des Berylliumsulfats mit Hydrium in der Glühhitze kann nicht, wie bei den Sulfaten der Alkali- und alkalischen Erdmetalle das Sulfür erhalten werden. Es hinterbleibt unter Bildung von Hydriumoxür und Schwefeldioxyd Berylliumoxür.

Ueber das Verhalten des Berylliums zu den übrigen elektronegativen Elementen ist nichts bekannt.

a. Monodiodsalze.

Auch über die hierher gehörigen Verbindungen fehlen fast alle Angaben. So weit man sie gegenwärtig kennt, sind sie die Analoga der entsprechenden Magniumverbindungen.

b. Didiodsalze.

Berylliumsulfit: Be_2 S O_3. Ist in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung wird durch Kochen nicht zersetzt. (Durch dieses Verhalten unter-

scheidet sich das Beryllium von dem zunächst zu besprechenden Metall, dem Aluminium).

Berylliumsulfat: $Be_2 S O_4 + 4 H_2 O$; schwefelsaure Beryllerde: [$BeO, SO_3 + 4 HO$]. Wird durch Behandlung von Berylliumhydrat oder Berylliumcarbonat mit Hydriumsulfat erhalten. Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz in Oktaëdern mit 4 Mgtn. Wasser an. — In Wasser leicht löslich, verwittert an der Luft; beim Glühen entweicht Schwefeldioxyd mit Hinterlassung von reinem Berylliumoxür.

(Hierdurch unterscheidet sich das Beryllium von dem ihm sonst sehr ähnlichen Magnium, dessen Sulfat durch Glühen nicht zersetzt wird).

Berylliumkaliumsulfat: $Be K, S O_3 + H_2 O$. — Dieses Salz krystallisirt aus einer Lösung von Kaliumsulfat und Berylliumsulfat.

Mischungsgewichtsbestimmung des Berylliums. Das Berylliumsulfat ist zur Feststellung des Mischungsgewichts des Berylliums die geeignetste Verbindung dieses Elements. Es wurde aus einer Lösung von Berylliumsulfat durch Versetzen mit wässrigem Ammoniak Berylliumhydrat gefällt und durch Glühen desselben 0,553 Grm. Berylliumoxür erhalten. Das entstandene Ammoniumsulfat wurde durch Bariumchlorür in Bariumsulfat übergeführt und nach dem Glühen des Niederschlags das Gewicht des Bariumsulfats durch Wägen als 5 Grm. gefunden. Die Reactionen gehen nach folgenden Schematen vor sich:

$Be_2 S O_4$ u. 2 $(H_4 N) H, O$ geben $(H_4 N)_2 S O_4$ u. $H_2 O$ u. $Be_2 O$.
$(H_4 N)_2 S O_4$ u. 2 $Ba Cl$ geben 2 $(H_4 N) Cl$ u. $Ba_2 S O_4$.

Man sieht aus diesen Schematen, dass auf 1 Mgt. Bariumsulfat 1 Mgt. Berylliumoxür erhalten wird. Da nun das Mischungsgewicht des Bariumsulfats bekannt ist (: $Ba_2 S O_4 = 233,2$), so lässt sich daraus das Mischungsgewicht des Berylliumoxürs berechnen; denn, wenn neben 5 Gwthn. Bariumsulfat 0,553 Gwthe. Beryllium erhalten werden, so würde auf 1 Mgt. Bariumsulfat: $\frac{0,553}{5} . 233,2 = 25,79$ Gwthe. = 1 Mgt. Berylliumoxür erhalten werden. — In dem Berylliumoxür sind nun auf 1 Mgt. Oxygen 2 Mgte. Beryllium enthalten, wonach sich das Mischungsgewicht des Berylliums als $\frac{25,79-16}{2} = 4,89$ berechnet.

Nimmt man dagegen an, dass im Berylliumoxür an 3 Atome Oxygen 2 Atome Beryllium angelagert seien, so wäre das Atomgewicht des Berylliums: 7,3; denn, wenn mit 16 Gwthn. Oxygen 9,79 Gwthe. Beryllium verbunden sind ($25,79-16=9,79$), so sind mit 24 Gwthn. Oxygen, welche 3 Atomen entsprechen: $\frac{9,79}{16} . 24 = 14,6$ Gwthe. Beryllium verbunden, und diese entsprechen wiederum 2 Atomen. Das Atomgewicht des Berylliums ist daher bei der Annahme der Formel: [$Be_2 O_3$] für dieses Oxyd des Berylliums $= \frac{14,6}{2} = 7,3$. Für diese Zahl hat man jedoch einfach 7 gesetzt, und um unser Mischungsgewicht, welches oben als 4,89 berechnet wurde, mit dem Atomgewicht in Uebereinstimmung zu bringen, müssen wir dasselbe in 4,7 abändern. Denn, wenn mit 3 Atomen=24 Gwthn. Oxygen 2 Atome=14 Gwthe.

Beryllium verbunden sind, so sind mit 1 Mgt. Oxygen (entsprechend 16 Gwthn.) $\frac{14}{24} \cdot 16 = 9,3$ Gwthn. Beryllium verbunden, und da diese 2 Mischungsgewichten entsprechen, so ist nach dieser Ableitung das Mischungsgewicht des Berylliums als $\frac{9,3}{2} = 4,7$ zu setzen.

Noch mag hier erwähnt werden, dass bei der Annahme von: $[Be_2\ O_3]$ für das Oxyd des Berylliums, oder was dasselbe ist, des Atomgewichts 7 für das Beryllium, die atomistische Formel der schwefelsauren Beryllerde (unseres Berylliumsulfats) in: $[B_2\ O_3,\ 3\ S\ O_3]$ übergeht; denn nur dadurch wird dem in allen Sulfaten obwaltenden Verhältniss betreffs der Zahl der Atome Oxygen in der Base und dem Säureanhydrid genügt. Wir sahen oben, dass in den atomistischen Formeln der Sulfate auf je 1 Atom Oxygen in der Base 3 Atome im Säureanhydrid enthalten ist. Bei der Annahme des Atomgewichts des Beryllium = 4,7 ist die atomistische Formel der schwefelsauren Beryllerde: $[Be\ O,\ S\ O_3]$. Sie zeigt an, dass auf 1 Atom Oxygen in der Base 1 Atom Schwefel und 3 Atome Oxygen im Anhydrid kommen. Da nun in der Formel: $[Be_2\ O_3]$ die Oxygenatome denselben Werth haben, wie in der Form: $[Be\ O]$, so muss auch in dem Sulfat bei Annahme der Formel: $[B_2\ O_3]$ das Verhältniss dasselbe bleiben, d. h. es müssen in der Formel desselben auf die 3 Atome Oxygen und 2 Atome Beryllium in der Base 3 Atome Schwefel und 9 Atome Oxygen verbunden sein; denn die 2 Atome Beryllium der Formel: $[Be_2\ O_3]$ repräsentiren dasselbe Gewicht, wie 3 Atome Beryllium der Formel: $[Be\ O]$. $2 . 7 = 14$; $3 . 4,7 = 14$.

Berylliumcarbonat; kohlensaure Beryllerde. Wird die Lösung eines Berylliumsalzes mit der Lösung eines Carbonats versetzt, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag von Berylliumcarbonat. Die Formel desselben ist nicht mit Sicherheit ermittelt.

Beryllium-Ammoniumcarbonat. Berylliumhydrat und Berylliumcarbonat geben mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat ein lösliches Doppelsalz. Die Lösung desselben wird durch Kochen zersetzt; es entweicht Carbondioxyd und Ammoniak unter Abscheidung von berylliumcarbonathaltigem Berylliumhydrat.

Berylliumsilicate. Siehe unter den in der Natur vorkommenden Silicaten.

c. Tridiodsalze.

Berylliumnitrat: $Be\,N\,O_3$; salpetersaure Beryllerde: $[BeO,NO_5]$. Leicht lösliches an der Luft zerfliessliches Salz. — Bei der Annahme des Berylliums = $[Be]$ = 7 ist die atomistische Formel: $[Be_2\ O_3,\ 3\ N\ O_5]$.

Berylliumphosphate, -arsenate und **-antimonate.** Sie sind in Wasser meist unlösliche, amorphe Verbindungen; entstehen beim Vermischen der Lösungen der Berylliumsalze mit den entsprechenden Lösungen der Phosphate, Arsenate etc. — Haben kein weiteres Interesse.

Aluminium.

Mgt: 13,6 = Al; Atgt: 13,6 = [*Al*].

Vorkommen. Nächst dem Silicium ist das Aluminium dasjenige Element, welches in dem uns zugänglichen Theil unseres Planeten in grösster Menge enthalten ist. In Verbindung mit andern Elementen, besonders mit Silicium und Oxygen, bildet es einen wesentlichen Bestandtheil der meisten Gebirgsarten. — Für die lebende Natur sind die Aluminiumverbindungen direct von untergeordneter Bedeutung, da in dem thierischen wie pflanzlichen Organismus im Allgemeinen nur Spuren von Aluminium aufgefunden werden; aber insofern die aluminiumhaltigen Silicate wesentliche Bestandtheile fast aller Bodenarten bilden, und deren Eigenschaften theilweise bedingen, sind sie für die Landwirthschaft von hoher Wichtigkeit.

Geschichte. 1754 erkannte *Marggraf* einige Aluminiumverbindungen als eigenthümliche Körper. Das Metall selbst wurde aber erst im Jahre 1827 von *Wöhler* als graues Pulver durch Reduction von Aluminiumchlorid mittels Kalium erhalten. Im Jahre 1845 erhielt er es nach derselben Methode in Form von zinnweissen ductilen Metallkörnern, jedoch nicht ganz frei von Kalium. 1854 versuchte *H. Sainte-Claire Deville* eine gewisse Verbindung von Chlor und Aluminium, welche weniger Chlor enthalten sollte, als das gewöhnliche Chloraluminium, darzustellen, und leitete zu dem Ende Chloraluminiumgas über geschmolzenes Aluminium. Er erhielt zwar nicht die gesuchte Verbindung, erkannte aber in der Behandlung von dem nach *Wöhler* dargestellten Aluminium mit Chlorluminium eine Methode, das Aluminium von dem ihm beigemengten Alkalimetall zu trennen, und lernte dadurch die Eigenschaften des alkalimetall-freien Aluminiums kennen. Zugleich vervollkommnete er die Darstellung des Aluminiums so weit, dass dasselbe nun fabrikmässig gewonnen wird.

Zu derselben Zeit als *Deville* seine Versuche machte, wurde das Aluminium von *Bunsen* durch Elektrolyse des geschmolzenen Chloraluminium-Chlornatriums in reinem Zustand erhalten.

Eigenschaften. Zinnweisses Metall mit einem Stich ins bläulich Stahlgraue, von starkem Glanze und sehr hellem eigenthümlichen Klange. Specifisches Gewicht 2,56. Ductil und hämmerbar; lässt sich zu den feinsten Drähten ausziehen und in äusserst dünne Folie ausschlagen; seine Härte ist ungefähr die des reinen Silbers. Es ist ein vorzüglicher Leiter für die Elektricität. Sein Leitungsvermögen ist 8mal grösser als das des Eisens. Es schmilzt in der Rothgluth und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. An der Luft selbst beim Schmelzen unveränderlich, sogar in Oxygengas geglüht oxydirt es sich nur ganz oberflächlich. Das Blattaluminium macht hiervon jedoch eine Ausnahme; bringt man dasselbe nämlich in eine Flamme, so verbrennt es blitzähnlich mit sehr intensivem Lichte zu Aluminiumoxyd. Auch sehr feiner Aluminiumdraht kann in Oxygengas ähnlich wie Eisen verbrannt werden,

allein der Verbrennung wird wegen des Abschmelzens bald ein Ziel gesetzt. Mit Chlor vereinigt sich das Aluminium schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Aluminiumchlorid. Beim Erhitzen geht die Vereinigung unter lebhafter Feuererscheinung vor sich.

Gegen Wasser verhält sich das compacte Aluminium selbst in der Glühhitze indifferent. Im fein zertheilten Zustand als Pulver und als Folie zersetzt es aber bei 100° das Wasser nach und nach indem Aluminiumhydrat entsteht.

Aus der wässrigen Lösung des Kalium- und Natriumhydrats wird durch Aluminium das Hydrium deplacirt, indem sich in Wasser lösliches Aluminium-Natrium- oder -Kaliumhydrat bildet. — Eben so wird durch Aluminium aus den wässrigen Lösungen der Hydriumsalze das Hydrium abgeschieden, indem die entsprechenden Aluminiumsalze entstehen. Auch das Hydriumnitrat bildet in dieser Beziehung eine höchst interessante Ausnahme, da sich das Aluminium gegen dasselbe ganz indifferent verhält.

Interessant ist noch das Verhalten des Aluminiums zum Silicium und Boron. Es wurde bei diesen Elementen schon erwähnt, dass sie von schmelzendem Aluminium in beträchtlicher Menge aufgenommen werden und beim Erkalten sich daraus in krystallinischem Zustand ausscheiden.

Anwendung. Das Aluminium wird wegen seiner Unveränderlichkeit an der Luft und seines angenehmen Aussehens in der neuesten Zeit zu den mannigfachsten Kunstgegenständen und Schmucksachen verarbeitet. Einige seiner Legierungen mit andern Metallen, besonders die mit Kupfer scheinen für die Industrie von Bedeutung zu werden.

a. Aluminium und die elektronegativen Monode.

Wie oben schon erwähnt verbrennt Aluminium im Chlorgas zu leichtflüchtigem

Aluminiumchlorid: Al_4Cl_6; $Al_4(Cl_2)_3$ oder Al_2Cl_3. Gewöhnlich wird die Verbindung Chloraluminium: [Al_2Cl_3] genannt. — Man erhält sie am einfachsten nach der von *Oerstedt* eingeführten Methode (S. S. 329) durch Behandlung eines glühenden Gemenges von Aluminiumoxyd: Al_4O_3 und Kohle in einem Strome von trocknem Chlorgas: Al_4O_3 u. 3 C u. 6 Cl geben 3 C O u. $Al_4(Cl_2)_3$. Man bringt das Gemenge von Aluminiumoxyd und Kohle in eine Glas- oder Porcellanröhre, erhitzt es zum Glühen und leitet nun einen trocknen Chlorgasstrom darüber. Das Aluminiumchlorid ist bei der Temperatur seiner Entstehung flüchtig und setzt sich in dem kältern Theil der Röhre als krystallinisches Sublimat ab.

Formel und Condensationsverhältnisse des Aluminiumchlorids; Mischungsgewicht des Aluminiums. Die Gasdichte des Aluminiumchlorids wurde von *Deville* nach der Seite 241 erwähnten Methode bei 440° (im Schwefelgas) als 135,2 (auf Luft = 1 bezogen als 9,35) gefunden. Weiter unten werden wir zeigen, dass diese Chlorverbindung auf 1 Mgt. Chlor (= 35,5 Gwthn.) 9,07 Gwthe. Aluminium enthält. Würde man nun dieser Aluminiumchlorverbindung dieselbe Formel beilegen, welche wir den Chlorverbindungen der bisher betrachteten Metalle gaben, so wäre 9,07 das

Mischungsgewicht des Aluminiums, welches wir einstweilen durch Al' bezeichnen wollen, und 9,07 + 35,5 = 44,57 das Mischungsgewicht des Aluminiumchlorürs: Al'Cl. Nun sahen wir aber, dass das Mischungsgewicht des Hydriumchlorürs: H Cl = 36,5 genau 2 Volumen seines Gases entspricht, das Aluminiumchlorür der Formel: Al'Cl = 44,57 würde aber nicht 2 Volumen sondern nur $\frac{1}{6}$ des Gewichts von 2 Volumen seines Gases entsprechen. Wollte man daher, wie es unsere Regel verlangt, dieser Chlorverbindung eine Formel beilegen, nach welcher das Mischungsgewicht 2 Volumen entspräche, so müsste obige Formel mit 6 multiplicirt werden, wodurch sie in: Al'_6Cl_6 = 267,42 = 2 Volumen überginge.

Um nun die Frage zu entscheiden, welche Formel dieser Aluminiumchlorverbindung beizulegen sei, müssen wir nothwendig unserer Entwicklung etwas vorgreifen, und schon hier die Verbindungen des Eisens mit dem Chlor in Betrachtung ziehen. — Das Eisen (Ferrum = Fe) vereinigt sich nämlich mit dem Chlor nach zwei verschiedenen Verhältnissen. Die eine der Verbindungen enthält auf 1 Mgt. (35,5 Gwthe.) Chlor 28 Gwthe. Eisen, die andere dagegen auf 1 Mgt. Chlor nur $\frac{2}{3}$ so viel, d. h. 18,66 Eisen, oder was dasselbe ist, auf 28 Gwthe. Eisen 53,2 Gwthe. (entsprechend $1\frac{1}{2}$ Mgt.) Chlor. Diejenige dieser Verbindungen, welche 28 Gwthe. Eisen enthält, ist in jeder Beziehung das vollkommenste Analogon der bisher betrachteten Chlorüre, weshalb ihr nothwendig die Formel: Fe Cl beigelegt werden muss, und es ist daher 28 als Mischungsgewicht des Eisens = Fe, sowie 63,5 als Mischungsgewicht des Eisenchlorürs: Fe Cl anzunehmen. — Die Formel der zweiten Chlorverbindung würde demnach $Fe\,Cl_{3/2}$ = 81 oder Fe_2Cl_3 = 162,5; denn nur hierdurch wird angezeigt, dass in dieser Verbindung, welche gewöhnlich Eisenchlorid genannt wird, $\frac{2}{3}$ so viel Eisen, als in dem Eisenchlorür enthalten ist. — Das Eisenchlorid: Fe_2Cl_3 ist wie das Aluminiumchlorid ziemlich leicht flüchtig. Die Dichte des Eisenchloridgases wurde von *Deville* auf dieselbe Weise wie die des Aluminiumchlorids bestimmt und als 164,6 (auf Luft = 1 bezogen als 11,39) gefunden. Nehmen wir die Dichte des Eisengases in seinen Verbindungen mit seinem Mischungsgewicht übereinstimmend = 28 an, so ergiebt sich aus der gefundenen Dichte des Eisenchloridgases, dass in ihm die 2 Volume Eisengas und 3 Volume Chlorgas auf 1 Volum condensirt sind; denn 164,6 stimmt mit dem Mischungsgewicht 162,5 = Fe_2Cl_3 in Anbetracht der unvermeidlichen Versuchsfehler vollkommen überein. Geben wir auch hier dem Eisenchlorid diejenige Formel, nach welcher sein Mischungsgewicht, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen seines Gases entspricht, so muss die Formel: Fe_2Cl_3 mit 2 multiplicirt werden, wodurch sie in: Fe_4Cl_6 = 327 = 2 Volumen übergeht. — Für diese Verdopplung der Formel des Eisenchlorids spricht noch folgendes: Lässt man nämlich auf Eisenchloridgas in der Glühhitze Hydriumoxür einwirken, so findet einfache Umzetzung beider Verbindungen in Hydriumchlorür und Eisenoxyd statt; das diodige Oxygen des Hydriumoxürs tritt an die Stelle des monodigen Chlors im Eisenchlorid und das Chlor an die Stelle des Oxygens im Hydriumoxür. Bei der Formel: Fe_2Cl_3 des Eisenchlorids ergiebt sich die Umsetzung durch folgendes Schema: Fe_2Cl_3 u. $\frac{3}{2}\,H_2O$ geb. 3 H Cl u. $Fe_2O_{3/2}$. Es wären also hier die 3 Mgte. des monodigen Chlors

durch $\frac{3}{2}$ Mgte. des diodigen Oxygens vertreten. Gehen wir dagegen von der Formel: Fe_4Cl_6 des Eisenchlorids aus, so ergiebt sich die Umsetzung desselben mit dem Hydriumoxür durch das Schema: Fe_4Cl_6 u. 3 H_2O geben 6 HCl u. Fe_4O_3.

In Betreff des Eisenchlorids ist es ziemlich gleichgültig, ob man die Formel: Fe_2Cl_3 oder Fe_4Cl_6 wählt, das Gewichtsverhältniss seiner Bestandtheile lässt sich durch beide gleich gut erkennen; jedoch hat die letztere immer den nicht zu gering anzuschlagenden Vortheil, dass sie mit unserer Regel in Betreff der Condensation auf 2 Volume übereinstimmt. Die Formel: Fe_4O_3 des Eisenoxyds verdient dagegen vor der Formel: $Fe_2O_{3/2}$ ohne allen Zweifel den Vorzug, und wenn wir nun berücksichtigen, dass nach obigen Schematen das Oxygen direct an die Stelle des Chlors tritt, und diese Reaction sich durch das zweite Schema einfacher ausdrücken lässt, als bei der Anwendung der Formel: Fe_2Cl_3, so muss der Entscheid, ob: Fe_2Cl_3 oder Fe_4Cl_6 zu wählen sei, auch in dieser Beziehung für: Fe_4Cl_6 günstig ausfallen.

Gehen wir nun zur Feststellung der Formel des Aluminiumchlorids über. Ganz auf dieselbe Weise, wie aus dem Eisenchlorid Eisenoxyd erhalten werden kann, erhält man durch Wechselwirkung von Aluminiumchloridgas und Hydriumoxürgas in der Glühhitze Hydriumchlorür und Aluminiumoxyd, und wir haben also auch hier einfache Vertretung von Chlor durch Oxygen. — Bei der Betrachtung der Verbindungen des Eisens wird sich ergeben, dass einem grossen Theil derselben genau dieselbe Krystallform, wie den entsprechenden Aluminiumverbindungen, zukommt, dass beide Verbindungsreihen isomorph sind*, sowie dass Eisen und Aluminium sich in diesen Verbindungen in allen Verhältnissen vertreten, sich gegenseitig zu elektrischen Aequivalenten ergänzen, ohne dass sich die Form der Verbindung ändert. Diese Uebereinstimmung in Form und Zusammensetzung kann aber nur dann hervortreten, wenn den entsprechenden Eisen- und Aluminiumverbindungen dieselben Formeln beigelegt werden.

Da nun das krystallisirte Eisenoxyd und krystallisirte Aluminiumoxyd isomorph sind und sich in beiden Oxyden die Metalle in allen Verhältnissen vertreten können, so müssen wir beide Oxyde nothwendig durch analoge Formeln bezeichnen. Wir haben oben die Formel des Eisenoxyds als: Fe_4O_3 festgestellt. Die Formel des Aluminiumoxyds wird daher: Al_4O_3, und hieraus folgt weiter, dass die Formel des Aluminiumchlorids: Al_4Cl_6 werden muss. Denn wie wir sahen, entsteht das Aluminiumchlorid unter Vermittlung von Kohle aus dem Aluminiumoxyd einfach dadurch, dass das monodige Chlor an die Stelle des diodigen Oxygens tritt: Al_4O_3 u. 3 C u. 6 Cl geben 3 C O u. $Al_4(Cl_2)_3$.

Wie oben schon erwähnt, sind in unserer Chlorverbindung mit 35,5 Gwthn. (1 Mgt.) Chlor 9,07 Gwthe. Aluminium verbunden, in einem Mischungsgewicht der Verbindung bei Annahme der Formel: $Al_4Cl_6 = 267,4$ sind dem-

* Man nennt solche Elemente, welche sich in Verbindungen gegenseitig vertreten können, ohne dass sich die Form derselben ändert, **isomorph**; z. B. Schwefel und Selen.

nach 54,42 Gwthe. Aluminium enthalten, und da diese 4 Mischungsgewichten entsprechen, so ist das Mischungsgewicht des Aluminiums: $\frac{54,42}{2} = 13,6$.

Nehmen wir auch hier an, dass die Dichte des Aluminiumgases in seinen Verbindungen mit seinem Mischungsgewicht übereinstimmt, so begegnen wir in dem Aluminiumchlorid denselben Condensationsverhältnissen, wie im Eisenchlorid; denn die Dichte des Aluminiumchlorids wurde als 135,2 gefunden, die 4 Volume Aluminiumgas und 6 Volume Chlorgas sind daher auf 2 Volume condensirt: $\frac{4 \cdot 13,6 + 6 \cdot 35,5}{2} = \frac{267,4}{2} = 133,7$, welche Zahl mit der durch den Versuch gefundenen Dichte 135,2 so gut wie vollkommen übereinstimmt.

Wie beim Eisenchlorid, so lässt sich auch beim Aluminiumchlorid seine Zusammensetzung durch die halbe Formel: $Al_2 Cl_3 = 133,7$ geben; allein, da diese Formel nur einem Volum entspricht, somit von der Regel, nach welcher das Mischungsgewicht zusammengesetzter Verbindungen 2 Volume repräsentirt, eine Ausnahme macht, die Formel: $Al_4 Cl_6$ aber dieser Regel genügt, das Aluminiumchlorid nach seiner Entstehung aus dem Aluminiumoxyd als Analogon des letztern zu betrachten ist, und seine Umsetzung mit dem Hydriumoxür sich durch das Schema: $Al_4 Cl_6$ u. $3\ H_2 O$ geben $6\ H\ Cl$ u. $Al_4\ O_3$ einfacher geben lässt, als durch das Schema: $Al_2 Cl_3$ u. $\frac{3}{2}\ H_2 O$ geb. $3\ H\ Cl$ u. $Al_2 O_{3/2}$, so verdient jedenfalls die Formel: $Al_4 (Cl_2)_3$ oder $Al_4 Cl_6$ den Vorzug.

Vergleichen wir nun schliesslich noch die so eben aus der Dichte und Analogie mit dem Eisenchlorid gefolgerte Formel: $Al_4 Cl_6$ mit der oben nach den bisher besprochenen Chlorüren in Berücksichtigung der Gasdichte unserer Aluminiumchlorverbindung gebildeten Formel: $Al'_6 Cl_6$, nach welcher wir die Verbindung Aluminiumchlorür nannten, so ergiebt sich, dass: $Al_4 Cl_6 = Al'_6 Cl_6 = 6\ Al' Cl$ oder $4\ Al = 6\ Al'$ oder $Al = \frac{3}{2}\ Al'$ ist; denn $13,6 = \frac{3 \cdot 9,07}{2}$ und wenn daher Al den Werth 13,6 hat, so hat Al' den Werth 9,07. Wir werden hierauf weiter unten zurückkommen.

Eigenschaften. Das sublimirte Aluminiumchlorid ist eine gelbliche, blättrig krystallinische Masse, sehr leicht schmelzbar, bei 185° siedend und schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas verdunstend. Der Dunst vereinigt sich mit der Feuchtigkeit der Luft zu nicht flüchtigem wasserhaltigem Aluminiumchlorid, welches daher als Nebel sichtbar wird. Auch das starre Aluminiumchlorid zieht aus der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an und geht in zerfliessliche Verbindungen, von welcher weiter unten die Rede sein wird, über. — Von Natrium und Kalium wird das Aluminiumchloridgas schon weit unter der Glühhitze und zwar mit lebhafter Feuererscheinung zersetzt. Die Reaction erfolgt nach folgendem Schema: $Al_4 Cl_6$ u. 6 Na geb. 6 Na Cl u. 4 Al. Es geht daraus hervor, dass zur Abscheidung von 4 Mgtn. Aluminium aus dem Aluminiumchlorid 6 Mgte. Natrium erfordert werden, oder was dasselbe sagt, dass in diesem Falle 1 Mgt. (23 Gwthe.) Natrium: Na $\frac{2}{3}$ Mgtn. (entsprechend 9,07 Gwthn.) Aluminium: $\frac{2}{3}$ Al, welches wir oben durch: Al' bezeichneten, aequivalent sind.

Aequivalente des Aluminiums und Eisens. Lässt man auf Eisenchlorür: Fe Cl (= 28 + 35,5 = 63,5) Natrium: Na (= 23) einwirken so wird durch 1 Mgt. desselben 1 Mgt. Eisen abgeschieden: Fe Cl u. Na giebt Na Cl u. Fe. Es sind also hier 23 Gwthe. Natrium 28 Gwthn. Eisen aequivalent.

Lässt man dagegen auf Eisenchlorid: $Fe_4 Cl_6$ (= 4.28 + 6.35,5 = 325) Natrium: Na (= 23) einwirken, so werden daraus durch 1 Mgt. Natrium nur $\frac{2}{3}$ Mgte. Eisen abgeschieden: denn 6 Na u. $Fe_4 Cl_6$ geb. 6 Na Cl u. 4 Fe oder was dasselbe ist, Na u. $F^{2/3}$Cl giebt Na Cl u. $\frac{2}{3}$ Fe, und es sind daher in diesem Falle 23 Gwthn. Natrium 18,7 Gwthe. Eisen aequivalent. — Ebenso wird, wenn man auf Eisenchlorür: Fe Cl in der Glühhitze Hydrium einwirken lässt, durch 1 Mgt. Hydrium: H (= 1) 1 Mgt. Eisen: Fe (= 28), aus dem Eisenchlorid aber durch 1 Mgt. Hydrium nur $\frac{2}{3}$ Mgte. Eisen: $\frac{2}{3}$ Fe (= 18,7) deplacirt. Das Eisen ist daher je nachdem es als Chlorür oder Chlorid vorhanden ist gegen Natrium und Hydrium nach zwei verschiedenen Verhältnissen aequivalent. — Bezeichnen wir die $\frac{2}{3}$ Mgte. Eisen: $\frac{2}{3}$ Fe oder $Fe_{2/3}$ = 18,7 durch Fe', so geht die Formel des Eisenchlorids in Fe'Cl über: ($Fe_4 Cl_6$ = 6 Fe'Cl) und wird also mit der Formel der gewöhnlichen Chlorüre: Me Cl übereinstimmend. Die Reaction gegen Natrium oder Hydrium ergiebt sich dann durch das Schema: Na oder H u. Fe'Cl giebt Na Cl oder H Cl u. Fe'.

Liesse man jedoch auf das Eisenchlorid: $Fe_4 Cl_6$ Aluminium einwirken, so würden daraus durch 4 Mgte. Aluminium 4 Mgte. Eisen abgeschieden werden: 4 Al u. $Fe_4 Cl_6$ geben $Al_4 Cl_6$ u. 4 Fe, so dass also hier 1 Mgt. (28 Gwthe.) Eisen einem Mgt. (13,6 Gwthn.) Aluminium aequivalent wäre, und es kommt daher in diesem Falle dem Eisen auch in seinem Chlorid das Aequivalent oder Mischungsgewicht 28 zu. Daraus ergiebt sich, dass die Aequivalenz des Eisens in seinen Chlorverbindungen nicht allein von der Natur des Eisens, sondern eben so gut von der Natur der auf die Chlorverbindungen des Eisens einwirkenden Metalle und der daraus hervorgehenden neuen Chlorverbindungen bedingt ist; denn würden dem Eisenchlorid analoge Chlorverbindungen des Natriums und Hydriums existiren, so würde sich das Verhalten dieser Metalle gegen das Eisenchlorid durch die Schemata: 4 Na u. $Fe_4 Cl_6$ geben $Na_4 Cl_6$ u. 4 Fe oder 4 H u. $Fe_4 Cl_6$ geb. $H_4 Cl_6$ u. Fe geben lassen, und von verschiedenen Aequivalenten des Eisens könnte nicht weiter die Rede sein.

Würden wir für das Eisen nur ein Aequivalent annehmen und von diesem ausgehend das Verhalten des Hydriums und Natriums ins Auge fassen, so wären wir umgekehrt zur Annahme verschiedener Aequivalente für das Hydrium und Natrium gezwungen; denn bei der Einwirkung dieser Metalle auf das Eisenchlorür hätten wir: H oder Na u. Fe Cl giebt H Cl oder Na Cl u. Fe; und 6 H oder 6 Na und $Fe_4 Cl_6$ geb. $(H_{3/2})_4 Cl_6$ oder $(Na_{3/2})_4 Cl_6$ u. 4 Fe; d. h. es wären im ersten Fall einem Mgt. Eisen 1 Mgt. Hydrium und 1 Mgt. Natrium, im zweiten Fall einem Mgt. Eisen $\frac{3}{2}$ Mgt. Hydrium: $H_{3/2}$ und $\frac{3}{2}$ Mgte. Natrium: $Na_{3/2}$ aequivalent und bezeichneten wir, ähnlich wie diess beim Eisen geschah: $H_{3/2}$ durch H' = 1,5 und: $Na_{3/2}$ durch Na' = 34,5, so ginge das zweite Schema in: 4 H' oder 4 Na' u. $Fe_4 Cl_6$ geb. $H'_4 Cl_6$ oder $Na'_4 Cl_6$ u. 4 Fe über;

wird also dem Schema, welches oben die Einwirkung des Aluminiums auf Eisenchlorid veranschaulicht, vollkommen ähnlich.*

Nun ist aber sowohl das Aluminiumchlorid als das Eisenchlorid in seinem Verhalten gegen die bisher besprochenen Metalle, Metalloxüre etc. das vollkommenste Analogon der Chlorüre der generellen Formel: Me Cl und es ist daher räthlich, neben den Volumformeln des Aluminiumchlorids und Eisenchlorids, auch die den gewöhnlichen Chlorüren analoge Formel einzuführen, und diess kann einfach dadurch geschehen, dass wir für diese beiden Metalle und der ihnen ähnlichen weiter unten zu betrachtenden 2 Aequivalente einführen.

Wir werden daher im Folgenden dasjenige Aequivalent des Eisens, welches mit seinem Mischungsgewicht zusammenfällt, das grosse Aequivalent nennen und bezeichnen es durch: Fe = 28; (es ist mit dem Mischungsgewicht übereinstimmend) und dagegen dasjenige, welches nur $\frac{2}{3}$ von seinem Mischungsgewicht beträgt das kleine Aequivalent und bezeichnen es durch: Fe′ = 18,7. Führen wir nun diese Aequivalente in den Chlorverbindungen des Eisens ein, so erhalten wir 2 Chlorüre; das gewöhnliche Eisenchlorür: Fe Cl und ein Eisenchlorür mit dem kleinen Aequivalent, dessen Mischungsgewicht nur $\frac{1}{6}$ von dem des Eisenchlorids ($Fe_4 Cl_6$ = 325) beträgt, und welches wir durch: Fe′Cl = 54,2 bezeichnen: ($Fe_4 Cl_6$ = 6 Fe′Cl).

Es bleibt uns nur noch übrig, für beide Chlorüre des Eisens, für das gewöhnliche Eisenchlorür und das als Chlorür aufgefasste Eisenchlorid geeignete Benennungen einzuführen, und zwar muss, da in diesem speciellen Falle der Unterschied der beiden Chlorüre in dem elektropositiveren Bestandtheil liegt, diese Eigenthümlichkeit auch aus dem Namen hervorgehen.

Nun existiren zwei Verbindungen von Eisen mit Cyan, die in jeder Beziehung als Analoga der beiden Eisen-Chlorverbindungen betrachtet werden können. Diejenige dieser Verbindungen, welche das Eisen in grösserer Menge enthält, also das Analogon des Eisenchlorürs ist, nannte *Liebig* Ferrocyan, die andere dagegen, welche weniger Eisen enthält, das Analogon des Eisen-

* Wir bezeichneten oben in Berücksichtigung der Volumverhältnisse die beiden Oxyde des Schwefels durch die Formeln: $S O_2$ und $S O_3$. Würde man diese Verhältnisse vernachlässigen und die niedrere Oxydationsstufe durch die Formel: S O bezeichnen, wobei O den Werth 16 behielte, so müsste S ebenfalls den Werth $\frac{32}{2}$ = 16 erhalten. Wir wollen diesen Werth durch S′ bezeichnen, so dass S′ = $\frac{1}{2}$ S wäre. Die Formel des ersten Oxyds wäre dann: S′O, und würde man nun im zweiten Oxyd (demjenigen, welches weniger Schwefel enthält) ebenfalls nur 1 Mgt. Oxygen annehmen und die damit verbundene Gewichtsmenge Schwefel durch S″ bezeichnen, so müsste dieses Zeichen (denn es wäre S″ = $\frac{1}{3}$ S = $\frac{2}{3}$ S′) den Werth $\frac{32}{3}$ = 10,7 erhalten; denn wir wissen, dass mit 3 . 16 Gwthn. Oxygen 32 Gwthe. Gwthe. Schwefel verbunden sind, und die Formel des zweiten Oxyds wäre daher: S″O. — Die Formeln: S′O und S″O zeigen die Zusammensetzung dieser Oxyde eben so gut an, wie die Formeln; $S O_2$ und $S O_3$. Nun vereinigt sich aber 1 Mgt. Oxür: $Me_2 O$ mit dem ersten der Oxyde: $S O_2$ oder 2 S′O zu Sulfit: $Me_2 S O_3$ oder $Me_2 S'_2 O_3$ und mit dem zweiten Oxyds: $S O_3$ oder 3 S″O zu Sulfat: $Me_2 S O_4$ oder $Me_2 S''_3 O_4$. Da aber 2 S′ = 3 S″ = S ist, so haben wir keinen Grund, für den Schwefel verschiedene Aequivalente einzuführen und bezeichnen deshalb die Sulfite und Sulfate einfach durch die Formeln: $Me_2 S O_3$ u. $Me_2 S O_4$.

chlorids, *Ferridcyan*. Hiermit in Uebereinstimmung werden wir im Folgenden für das gewöhnliche Eisenchlorür den Namen *Ferrochlorür*, für das als Eisenchlorür aufgefasste Eisenchlorid aber den Namen *Ferridchlorür* einführen und nun dem entsprechend alle diejenigen Eisenverbindungen, welche nach ihrer Formel das Eisen mit dem *grossen Aequivalent*: $Fe = 28$ enthalten, *Ferroverbindungen*, diejenigen aber, welche nach ihrer Formel das Eisen mit dem *kleinen Aequivalent*: $Fe' = 18,7$ enthalten, *Ferridverbindungen* nennen.

Das *Aluminiumchlorid* ist wie das Eisenchlorid in seinem Verhalten zu den bisher besprochenen Metallen, Oxüren etc. das vollkommenste Analogon der gewöhnlichen Chlorüre der Formel: Me Cl, wir führen daher auch für dieses neben der Volumformel die den gewöhnlichen Chlorüren analoge Formel ein und erhalten somit auch für das Aluminium zwei Aequivalente. Das *grosse Aequivalent* entspricht wie beim Eisen dem Mischungsgewicht des Aluminiums und ist daher $= 13,6 = Al$ zu setzen. Das *kleine Aequivalent* beträgt auch hier $\frac{2}{3}$ vom Mischungsgewicht; es ist $9,07 = Al'$. Die Volumformel des Aluminiumchlorids: Al_4Cl_6 geht in: $Al'Cl$ über; denn $Al_4Cl_6 = 6\,Al'Cl$. Die Verbindung ist, als Chlorür aufgefasst (entsprechend dem Ferridchlorür), *Aluminidchlorür* zu nennen, und wie wir alle Verbindungen des Eisens, welche nach ihrer Formel das kleine Aequivalent des Eisens enthalten, Ferridverbindungen nannten, so nennen wir alle Aluminiumverbindungen, welche nach ihrer Formel das kleine Aequivalent enthalten, *Aluminidverbindungen*.

Es möge hier erwähnt sein, dass die den Ferroverbindungen entsprechenden *Aluminoverbindungen*, Verbindungen also, welche das grosse Aequivalent oder Mischungsgewicht des Aluminiums in Chlorüren, Oxüren etc. enthalten, nicht existiren.

Wir kehren nun zur weitern Betrachtung des Aluminiumchlorids zurück.

Natriumaluminidchlorür: $(Na_{1/4}Al'_{3/4})Cl$; *Natriumaluminochlorid*: $Na_2Al_4Cl_3$; *Natriumaluminiumchlorür*: [$NaCl, Al_2Cl_3$]. Das Aluminiumchlorid schmilzt mit Natriumchlorür leicht zusammen. Wird die Masse erhitzt, so sublimirt, wenn Natriumchlorür in hinreichender Menge vorhanden war, eine Verbindung, welche auf 2 Mgte. Natriumchlorür 1 Mgt. Aluminiumchlorid enzhält, und die daher durch: $2\,NaCl + Al_4Cl_6$ oder: $Na_2Al_4Cl_8$ bezeichnet werden kann. Vergleichen wir diese Formel mit den Formeln der Monomonodsalze: Na_2SiCl_6, Na_3SbCl_6 etc., so lässt sich die Verbindung als ein *Aluminochloridsalz* betrachten; eben so lässt sie sich, wenn wir die Formel mit der des Natriumdiborats: $Na_2B_4O_7$ vergleichen, als ein Natriumchloroaluminat auffassen, in welchem das Bor durch Aluminium, das Oxygen durch Chlor vertreten ist. Weiter unten werden wir in der That eine Verbindung der Formel: $Na_2Al_4O_4$ kennen lernen; die also als Analogon der Chlorverbindung: $Na_2Al_4Cl_8$ zu betrachten ist, in welcher statt der 8 Mgte. des monodigen Chlors 4 Mgte. des diodigen Oxygens enthalten sind. Allein es wird sich auch in Betreff dieser Verbindung zeigen, dass wir mehr Uebereinstimmung gewinnen, wenn wir auch in ihre Formel das *kleine* Mischungs-

gewicht des Aluminiums einführen. Setzen wir in der Formel: $Na_2Al_4Cl_8$ statt der 4 Al die gleichwerthigen 6 Al', so geht sie in: $Na_2Al'_6Cl_8$ über, d. h. wir erhalten eine Formel, die auf 8 Aequivalente Metall 8 Aequivalente Chlor enthält und welche durch Division mit 8 in $(Na_{1/4}Al'_{3/4})$ Cl übergeht. Diese Formel zeigt also ein Chlorür an, in welchem sich $\frac{1}{4}$ Mgt. Natrium und $\frac{3}{4}$ vom kleinen Aequivalent des Aluminiums zu einem Aequivalent ergänzen, und als Chlorür aufgefasst nennen wir diese Verbindung Natrium-Aluminidchlorür.

Das Natrium-Aluminidchlorür ist eine weisse krystallinische, an der Luft ziemlich unveränderliche Masse, die bei 200° schmilzt und erst in der Rothgluth sublimirt. Wird sie mit Natriumstücken in einem geschlossenen Raum erhitzt, so bildet sich unter Ausscheidung des Aluminiums Nariumchlorür.

Das Natrium-Aluminidchlorür ist in neuerer Zeit, da es das geeignetste Material zur Darstellung des Aluminiums ist, von besonderer Bedeutung geworden. Man erhält es zu diesem Zweck auf folgende Weise. Aluminiumoxyd (durch Glühen von Ammoniakalaun, siehe dort, erhalten) wird mit Natriumchlorür und Kohle möglichst innig gemengt, und bei starker Rothgluth in thönernen Apparaten, welche mit geeigneten Vorlagen verbunden sind, der Einwirkung von ganz trocknem Chlorgas ausgesetzt. Das als Gas auftretende Natrium-Aluminidchlorür condensirt sich in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse.

Um aus dem Natriumaluminidchlorür das Aluminium zu gewinnen, wird es mit Natriumstückchen gemengt und das Gemenge in einem eigens dazu construirten Flammofen eingetragen. Alsbald beginnt eine heftige Reaction, wobei das Aluminium in flüssiger Form ausgeschieden wird. Die ganze Beschickung des Ofens wird nach der Einwirkung noch einige Zeit im Fluss erhalten, wodurch dem Aluminium durch das überschüssige Natrium-Aluminidchlorür sämmtliches Natrium entzogen wird. Hierauf lässt man das geschmolzene Aluminium direct aus dem Ofen in geeignete Formen fliessen.

Bis jetzt wird die Darstellung des Aluminiums nur zu Nanterre bei Paris fabrikmässig betrieben.

(Der Preis des Aluminiums ist gegenwärtig noch sehr hoch, wie aus folgender Vergleichung hervorgeht:

Zink	100 Zollpfunde	— 8	Thlr.
Messing	,,	— 32	,,
Kupfer	,,	— 41	,,
Zinn	,,	— 44	,,
Neusilber (Argentan)	,,	— 96	,,
Silber	,,	— 2966	,,
Aluminium . .	,,	— 4000	,,

Da jedoch bei der Verarbeitung der Metalle in den meisten Fällen nicht das Gewicht, sondern das Volum in Betracht kommt, so ist in dieser Beziehung das geringe specifische Gewicht des Aluminiums sehr zu dessen Gunsten; denn

1 rheinischer Kubikfuss	Zink	(438 Zollpfund)	kostet ungefähr	37 Thlr.
,,	Messing	(518 ,,)	,,	166 ,,
,,	Zinn	(450 ,,)	,,	198 ,,
,,	Kupfer	(550 ,,)	,,	255 ,,
,,	Neusilber	(525 ,,)	,,	500 ,,
,,	Silber	(648 ,,)	,,	19220 ,,
,,	Aluminium	(165 ,,)	,,	6600 ,,

In neuester Zeit soll man es dahin gebracht haben, 1 Zollpfund Aluminium für ungefähr 27 Thlr. darzustellen).

Kalium-Aluminidchlorür: $(K_{1/4}Al_{3/4})Cl$. Diese Verbindung ist der vorigen ganz ähnlich und wird auf dieselbe Weise erhalten.

Aluminidammoniumchlorür: $(Al'H_3)N, Cl$. Lässt man auf Aluminiumchlorid vollkommen trocknes Ammoniak einwirken, so werden von 1 Mgt. des ersteren 6 Mgte. Ammoniak aufgenommen und es entsteht dadurch eine sublimirbare Verbindung, welcher die Formel: $Al_4Cl_6 + 6\,H_3N$ entspricht. Führen wir in diese Formel das kleine Aequivalent des Aluminiums ein, so wird sie durch 6 theilbar, und die Verbindung kann nach dieser Formel als ein Ammoniumchlorür betrachtet werden, in welchem 1 Mgt. Hydrium durch ein kleines Aequivalent Aluminium vertreten ist: $\frac{Al'_6Cl + 6\,H_3N}{6} = Al'Cl + H_3N = (Al'H_3)\,N\,Cl$. Diese Verbindung ist durchaus nicht ohne Analogie, im Gegentheil werden wir weiter unten auf viele Verbindungen stossen, für welche sich ähnliche Formeln aufstellen lassen.

Verhalten des Aluminiumchlorids zu Wasser.

Das Aluminiumchlorid: Al_4Cl_6 vereinigt sich mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung. Die daraus entstandene Vesbindung ist in überschüssigem Wasser unter Wärmebindung löslich. Wird die Lösung durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht, so schiessen Krystalle an, welche auf 1 Mgt. Aluminiumchlorid 12 Mgte. Wasser enthalten, deren Zusammensetzung also durch die Formel: $Al_4Cl_6 + 12\,H_2O$ gegeben werden kann. Führen wir in diese Formel statt des Mischungsgewichts des Aluminiums das kleine Aequivalent desselben ein, so geht sie in: $Al_6'Cl_6 + 12\,H_2O$ über und wird also durch 6 theilbar: $\frac{Al'_6Cl_6 + 12\,H_2O}{6} = Al'Cl + 2\,H_2O$. Diese Formel verdient vor der obigen entschieden den Vorzug, denn sie lässt die Analogie, welche diese Verbindung mit den übrigen aus Wasser krystallisirten Chlorüren wie Berylliumchlorür: $Be\,Cl + 2\,H_2O$, Bariumchlorür: $Ba\,Cl + H_2O$, Calciumchlorür: $Ca\,Cl + 3\,H_2O$, Strontiumchlorür: $Sr\,Cl + 3\,H_2O$ und Magniumchlorür: $Mg\,Cl + 3\,H_2O$, Hydriumchlorür: $H\,Cl + 3\,H_2O$ aufs Anschaulichste erkennen, während diese Analogie durch die Formel: $Al_4Cl_6 + 12\,H_2O$ geradezu verdeckt wird.

Die Krystalle des wasserhaltigen Aluminidchlorürs können nicht durch Erhitzen ohne Zersetzung des Chlorürs entwässert werden, indem auch hier derselbe Vorgang wie beim Erhitzen des wasserhaltigen Magnium- und Beryl-

liumchlorürs statt hat; es entweicht nämlich zunächst Wasser, dann Hydriumchlorür: 2 (Al′Cl + 2 H_2O) geben H_2O u. 2 H Cl u. Al'_2O. Das wasserfreie Aluminidchlorür kann daher nur auf die Seite 460 beschriebene Weise erhalten werden.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Aluminidchlorür mit Natriumhydrat, so entsteht wie beim Magnium- und Berylliumchlorür Natriumchlorür und unlösliches Aluminidhydrat: Al′Cl u. Na H, O giebt Na Cl u. Al′H, O. — Wir werden auf dieses Hydrat weiter unten zurückkommen.

Die wässrige Lösung des Aluminidchlorürs wird, wenn es sich bloss um die Darstellung handelt, nie aus dem Aluminidchlorür, sondern stets durch Behandlung von Aluminidhydrat mit Hydriumchlorür gewonnen: Al′H, O u. H Cl giebt H_2O u. Al′Cl.

Die atomistische Formel des wasserhaltigen krystallisirten Aluminiumchlorids ist: $[Al_2Cl_3 + 12\ H\ O]$. Die Zersetzung der Krystalle durch Wärme ergiebt sich aus dem Schema: $[Al_2Cl_3 + 12\ H\ O = 9\ H\ O + 3\ H\ Cl + Al_2O_3]$. Das Verhalten der wässrigen Lösung zu Natronhydrat: $[Na\ O,\ H\ O]$ zeigt das Schema: $[Al_2Cl_3 + 3\ Na\ O,\ H\ O$ giebt $3\ Na\ Cl + Al_2O_3,\ 3\ H\ O]$.

Aluminiumbromid: Al_4Br_6. Es ist dem Chlorid ganz ähnlich.

Aluminiumiodid: Al_4I_6. Diese Verbindung kann nicht nach der beim Aluminiumchlorid beschriebenen Methode, aber leicht durch directe Vereinigung von Aluminium und Iod erhalten werden. Sie ist in ihren Reactionen der vorigen Verbindung ganz ähnlich.

Aluminiumfluorid: Al_4F_6; Aluminidfluorür: Al′F; Fluoraluminium: $[Al_2F_3]$. Diese Verbindung ist für sich noch nicht bekannt. Wasserhaltiges Aluminidfluorür wird durch Behandlung von Aluminidhydrat mit Hydriumfluorür erhalten. Wird die wässrige Lösung verdampft, so hinterbleibt eine gummiartige wasserhaltige Masse, welche beim Erhitzen zersetzt wird; es entweicht Hydriumfluorür und zurück bleibt Aluminidoxür.

Natriumaluminofluorid: $Na_3Al_2F_6$; Natrium-Aluminidfluorür: $(Na_{1/2}Al'_{1/2})F$. Diese interessante Verbindung wird als weisser pulveriger Niederschlag erhalten, wenn in eine Lösung von Natriumfluorür nach und nach eine Lösung von Aluminidfluorür eingegossen wird. — Es ist nach der Formel: $(Na_{1/2}Al'_{1/2})F$ ein Fluorür, in welchem sich Natrium und Aluminium zu einem Aequivalent ergänzen. — Multipliciren wir diese Formel mit 2, so geht sie in: Na Al′, (F_2) über, und liesse sich danach als ein Oxür auffassen, in welchem die 2 Mgte. des monodigen Fluors die Function des diodigen Oxygens hätten.

Diese Verbindung kommt als Mineral Kryolith vor. Es wird in der Technik zuweilen auf Natronlauge verarbeitet, da es beim Kochen mit Kalkmilch die unlösliche entsprechende Calciumverbindung und Natriumhydrat liefert. Auch hat man versucht, den Kryolith statt des Natrium-Aluminidchlorürs zur Aluminiumgewinnung zu verwenden, jedoch fielen die Resultate wegen des fast nie fehlenden Siliciumgehaltes nicht befriedigend aus. Der Kryolith kommt hauptsächlich in Westgrönland vor, von wo er in den Handel gebracht wird.

Das Kalium-Aluminidfluorür ist der so eben besprochenen Verbindung ganz ähnlich, findet sich jedoch nicht als Mineral.

Aluminidsilicofluorid. Es entsteht durch Behandlung von Aluminidhydrat und Hydriumfluorür. Ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung giebt beim Eindampfen eine Gallerte, welche zu einer undurchsichtigen Masse eintrocknet.

Aluminidborofluorid. Kann in Krystallen erhalten werden.

b. Aluminium und die elektronegativen Diode.

Es ist bis jetzt nur eine Verbindung von Aluminium und Oxygen bekannt. Wirkt Wasserdampf auf das Aluminiumchlorid in der Hitze ein, oder wird das krystallisirte wasserhaltige Aluminidchlorür durch Hitze zersetzt, so entweicht, wie wir oben erörtert, Wasser und Hydriumchlorür mit Hinterlassung einer Verbindung, welche, wenn wir die erste Reaction ins Auge fassen, auf 4 Mgte. Aluminium 3 Mgte. und nach der zweiten Reaction auf 2 kleine Aequivalente Aluminium 1 Mgt. Oxygen enthält. Wir geben daher diesem Oxyde die Formel: Al_4O_3 und nennen es Aluminiumoxyd, oder als Oxür aufgefasst: Al'_2O und nennen es Aluminidoxür.

Die atomistische Formel des Aluminiumoxyds ist: $[Al_2O_3]$. Um auszudrücken, dass in demselben auf 1 Atom Aluminium $1\frac{1}{2}$ Atom Oxygen kommt, hat man den Namen Aluminiumsesquioxyd eingeführt.

Aluminidoxür: Al'_2O oder **Aluminiumoxyd:** Al_4O_3; Aluminiumsesquioxyd: $[Al_2O_3]$. Die Verbindung wird, weil sie aus dem Thon oder dem Alaun erhalten werden kann, gewöhnlich Thonerde oder Alaunerde genannt. — Künstlich wird das Aluminidoxür durch Glühen des Aluminidhydrats oder gewisser Salze, unter welchen der Ammoniakalaun das geeignetste ist, erhalten.

Das Aluminidoxür kommt als Mineral in klaren Krystallen vor, deren Grundform ein spitzes Rhomboëder ist. Diese Krystalle sind theils farblos, theils roth oder blau gefärbt (Rubin und Saphir). Unreinere Krystalle, welche meistens eine bräunliche Farbe besitzen, heissen Korund und in derben Massen vorkommend bildet es den gewöhnlichen Smirgel. Das Oxür ist nächst dem Diamant und dem Bor der härteste Körper, weshalb auch der Smirgel als Schleifmittel vielfache Anwendung findet. Die reinen gefärbten Krystalle, wie der Rubin und Saphir, gehören zu den geschätztesten Edelsteinen.

Das künstlich dargestellte Oxür ist eine weisse in Wasser vollkommen unlösliche Masse; in starker Hitze sintert es etwas zusammen und wird sehr hart; schmelzbar ist es nur im Knallgasgebläse und hat dann, wie die natürlich vorkommende krystallisirte Thonerde, ein specifisches Gewicht von 4,00.

Das geschmolzene oder sehr stark geglühte, so wie das natürlich vorkommende Oxür, verhält sich gegen Hydriumsalze ganz indifferent. Wird es als feines Pulver mit Natrium-Hydriumsulfat zusammengeschmolzen, so entsteht unter Entwicklung von Hydriumoxür Aluminid-Natriumsulfat, wie aus

folgendem Schema hervorgeht: Al'_2O u. $2\,NaH, SO_4$ geben H_2O und $2\,(Al'Na, SO_4)$.

Das weniger stark geglühte künstlich dargestellte Oxür giebt mit Hydriumsulfat oder concentrirtem wässrigem Hydriumchlorür in der Hitze behandelt die entsprechenden Aluminidsalze: Al'_2O u. $2\,HCl$ giebt H_2O u. $2\,Al'Cl$; Al'_2O u. H_2SO_4 giebt H_2O u. Al'_2SO_4. — Mit Wasser vereinigt es sich auf keine Weise. — Chlor deplacirt aus ihm nicht das Oxygen, diess geschieht, wie wir oben gesehen haben, selbst in der Glühhitze nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Kohle. (Aus den alkalischen Erden, den Oxüren der Calciumgruppe, scheidet das Chlor schon für sich in der Hitze das Oxygen ab).

Aluminidhydrat: $Al'H, O$; Aluminiumoxydhydrat, Thonerdehydrat: $[Al_2O_3 + 3\,HO]$. Wird ein in Wasser gelöstes Aluminidsalz, z. B. Aluminidchlorür: $Al'Cl$ mit einer Lösung von Natriumhydrat versetzt, so entsteht Natriumchlorür und Aluminidhydrat, welches sich als unlöslicher gelatinöser Niederschlag ausscheidet: $Al'Cl$ u. NaH, O giebt $NaCl$ u. $Al'H, O$. Bei zu Grundelegung der atomistischen Formeln erklärt sich der Process durch folgendes Schema: $[Al_2Cl_3$ u. $3\,NaO, HO$ giebt $3\,NaCl$ u. $Al_2O_3 + 3\,HO]$; denn aus dem eben Gesagten geht hervor, dass 3 Atome Natriumoxyd: $[NaO]$ einem Atom Aluminiumoxyd: $[Al_2O_3]$ aequivalent sind.

(Am reinsten erhält man das Aluminidhydrat durch Eingiessen einer Lösung von Aluminidchlorür in überschüssiges wässriges Ammoniak, oder durch Versetzen eine Lösung von Natrium-Aluminidhydrat mit einer Lösung von Ammoniumchlorür und Auswaschen des entstandenen Niederschlags).

Eigenschaften. Frisch gefällt hat das Aluminidhydrat ein gallertartiges Ansehen und trocknet zu einer durchscheinenden gummiartigen Masse ein. In der Natur kommt es als seltenes Mineral, Hydrargillit, in hexagonalen kleinen Krystallen vor. Beim Erhitzen entweicht Wasser mit Hinterlassung von Aluminidoxür: $2\,Al'H, O$ geb. H_2O u. Al'_2O. In Wasser ist es vollkommen unlöslich; und zeigt daher weder Geschmack noch irgend welche Reaction auf Lackmus- oder Curcumapapier.

Natrium-Aluminidoxür: $Na_{1/2}Al'_{3/2}, O$. Es wurde oben Seite 460 schon erwähnt, dass das Aluminium aus dem Natriumhydrat, wenn sich dieses in wässriger Lösung befindet, das Hydrium deplacirt, indem ein lösliches aluminiumhaltiges Oxür entsteht.* Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn Aluminidhydrat mit einer Lösung von Natriumhydrat behandelt wird, beim Eindampfen der Lösung scheidet sich, wenn hinreichend Natriumhydrat vorhanden war, eine krystallinisch körnige Masse aus, welche auf 4 Mgte. Aluminium 2 Mgte. Natrium, 4 Mischungsgewichte Hydrium und 6 Mgte. Oxygen enthält; welches Verhältniss durch die empirische Formel: $Al_4Na_2H_4O_6$ gegeben werden kann. Führen wir in diese Formel das kleine Aequivalent des Aluminiums: $Al' = \frac{2}{3}\,Al$ ein, so geht die Formel

* Auf das geschmolzene Hydrat wirkt das Aluminium kaum ein, weil das an der Berührungsstelle von Aluminium und Natriumhydrat sich bildende Natrium-Aluminidoxür in dem Natriumhydrat unlöslich ist, und daher ersteres gleichsam eine schützende Schicht bildet, wodurch die weitere Einwirkung verhindert wird.

in: $Al_6'Na_2H_4, O_6$ über und wird diese Formel durch 6 dividirt, so zeigt sich die Verbindung als ein Oxür, in welchem sich Aluminium (mit dem kleinen Aequivalent), Natrium und Hydrium zu 2 Aequivalenten Metall ergänzen; denn $\frac{Al'_6 Na_2 H_4, O_6}{6} = Al' Na_{1/3} H_{2/3}, O$. Wird dieses Oxür erhitzt, so entweicht Hydriumoxür mit Hinterlassung von Natrium-Aluminidoxür: 3 $(Al' Na_{1/3} H_{2/3}, O)$ geb. 2 H_2O u. 2 $(Na_{1/2} Al'_{3/2}, O)$. — Diese Verbindung kann auch direct durch Zusammenschmelzen von 1 Mgt. Aluminiumoxyd: Al_4O_3 oder, was dasselbe ist, von 3 Mgtn. Aluminidoxür: 3 $Al'O$ mit 1 Mgt. Natriumcarbonat: Na_2CO_3 erhalten werden. Es entweicht dabei Carbondioxyd und zurück bleibt: $Na_2Al_4O_4$ oder 4 $(Na_{1/2} Al'_{3/2}, O)$ als weisse geschmolzene Masse. Es ist leicht schmelzbar und in Wasser leicht löslich.

Das Natrium-Aluminidoxür ist in Wasser löslich, wahrscheinlich bildet sich auch hier die oben erwähnte Verbindung: $Al' Na_{1/3} H_{2/3}, O$, so dass in der Lösung eigentlich Natrium-Aluminidhydrat anzunehmen wäre. Fügt man zu der Lösung dieses Hydrats irgend ein Hydriumsalz, so scheidet sich unter Bildung des entsprechenden Natriumsalzes unlösliches Aluminidhydrat aus, welches aber bei Ueberschuss des Hydriumsalzes wieder verschwindet, indem ein lösliches Aluminidsalz gebildet wird. — Ganz ähnlich wie die Hydriumsalze verhält sich zu der Lösung des Hydrats Ammoniumchlorür (und die Ammoniumsalze überhaupt), nur dass durch einen Ueberschuss des letztern, unter gewöhnlichen Verhältnissen, das ausgeschiedene Aluminidhydrat nicht wieder in Lösung gebracht wird, da dasselbe sich gegen Ammoniumchlorür indifferent verhält: 3 $Al' Na_{1/3} H_{2/3} O$ u. H_4N, Cl geb. $NaCl$ u. 3 $Al'H, O$ u. H_3N. Würde durch überschüssiges Ammoniumchlorür auch hier lösliches Aluminidchlorür entstehen, so müsste in der Lösung Ammoniak, oder was dasselbe ist, Ammoniumhydrat auftreten: $Al'H, O$, u. H_4N, Cl müsste $Al'Cl$ u. H_4N, HO geben; allein Ammoniak kann sich unter gewöhnlichen Umständen nie neben Aluminidchlorür in Lösung befinden, denn es verhält sich gegen das letztere genau wie das Natriumhydrat, d. h. Ammoniak erzeugt in Aluminidchlorür unter Bildung von Ammoniumchlorür einen Niederschlag von Aluminidhydrat: $Al'Cl$ u. $H_3N + H_2O$ giebt H_4N, Cl u. $Al'H, O$. — Wird aber Aluminidhydrat lange Zeit mit einer Lösung von Ammoniumchlorür gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, welches sogleich entweicht, und in die Lösung geht Aluminidchlorür über. Das Aluminidhydrat verhält sich also unter diesen Verhältnissen gegen die Ammoniumsalze genau so wie Natrium- oder Calciumhydrat: $Al'H, O$ u. H_4N, Cl giebt $Al'Cl$ u. H_2O u. H_3N; NaH, O u. H_4N, Cl giebt $NaCl$ u. H_2O u. H_3N. — (Dieses Verhalten des Natrium-Aluminidhydrats und Aluminidhydrats gegen Hydrium- und Ammoniumsalze ist für die Analyse von besonderem Interesse).

Kalium-Aluminidoxür: $(K_{1/2} Al'_{3/2})$ O. Diese Verbindung ist der vorigen in jeder Beziehung ähnlich, entsteht auf dieselbe Weise und hat dieselben Eigenschaften. Eben so existirt die Verbindung: $(Al' Na_{1/3} H_{2/3})$ O.

Barium-Aluminidoxür: $(Ba_{1/2} Al'_{3/2})$ O. Dieses Oxür scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von Natrium-Aluminidoxür mit Bariumchlorür als

weisser voluminöser Niederschlag aus: 3 $(Al' Na_{1/3} H_{2/3})$ O u. Ba Cl geb. Na Cl u. H_2O u. 2 $(Ba_{1/2} Al'_{3/2}, O)$.

Calcium-Aluminidoxür: $(Ca_{1/2} Al'_{3/2})$ O. Dem vorigen ganz ähnlich.

Hierher gehören noch folgende in der Natur vorkommende Mineralien.

Magnium-Aluminidoxür: $(Mg_{1/2} Al'_{3/2})$ O. — Spinell. Krystallisirt im regulären System.

Beryllium-Aluminidoxür: $(Be_{1/2} Al'_{3/2})$ O. — Chrysoberyll, und

Hydrium-Aluminidoxür: $(H_{1/2} Al'_{3/2})$ O. — Diaspor, krystallisiren beide im rhombischen System.

Führt man in die Formel dieser Aluminidoxüre das grosse Aequivalent des Aluminiums ein, so lässt sich ihre Zusammensetzung durch die generelle Formel: $Me_2 Al_4 O_4$ oder: $Me Al_2 O_2$ ausdrücken. Nach dieser Formel wären die Verbindungen mit den Antimoniten: Me Sb O_2 vergleichbar, so dass die 2 Mgte. Aluminium dieselbe Function hätten wie das Antimon in den Antimoniten. — Als generelle atomistische Formel (und auf der Binärtheorie fussend) hat man für diese Verbindungen: [*Me O*, $Al_2 O_3$] aufgestellt. Man betrachtet sie demnach als Salze, in welchen dem Atom Aluminiumoxyd: [$Al_2 O_3$] die Function des Säureanhydrids zukommt und nennt sie Aluminate. Weiter unten bei der Betrachtung der Didiodsalze wird sich aber herausstellen, dass diesen Verbindungen durchaus nicht der Charakter von Salzen zukommt, sondern dass sie als Oxüre aufzufassen sind. Aluminate.

β. Mit Schwefel.

Das Aluminium kann mit Schwefel auf keine Weise direct verbunden werden. Man kann es unter Schwefel schmelzen und in Schwefeldampf erhitzen, ohne dass Vereinigung stattfindet. Leitet man aber über glühendes in einer Röhre befindliches Aluminiumoxyd Carbondisulfid, so wird ersteres theilweise in Aluminiumsulfid verwandelt. Diese Umwandlung findet jedoch nur in sehr begrenztem Maasse statt, da das entstandene Sulfid die weitere Einwirkung verhindert. — Besser, aber auch nur schwierig, wird das Aluminiumsulfid auf folgende Weise erhalten. Leitet man nämlich über erhitztes Aluminiumchlorid Hydriumsulfür, so entsteht eine Verbindung, welche die Bestandtheile von Aluminiumchlorid und Hydriumsulfür enthält. Wird diese Verbindung mehrmals in einem Strom von Hydriumsulfür in einer stark glühenden Röhre hin und her sublimirt, so setzt sich an den Wänden derselben unter Entwicklung von Hydriumchlorür eine weisse amorphe Masse ab.

Die weisse Masse ist vollkommen frei von Chlor und entwickelt mit Wasser in Berührung gebracht unter starker Erhitzung und lebhaftem Aufbrausen Hydriumsulfür und zurück bleibt Aluminidhydrat, welches mit verdünntem Hydriumchlorür behandelt sehr leicht in Aluminidchlorür übergeht. Diese Schwefelaluminiumverbindung ist also jedenfalls das dem Aluminiumoxyd analoge Aluminiumsulfid: $Al_4 S_3$, und kann wie ersteres, wenn wir in der Formel das kleine Aequivalent des Aluminiums einführen, als Aluminid-

sulfür betrachtet werden. Die atomistische Formel der Verbindung ist: $[Al_2 S_3]$.

c. Aluminium und die elektronegativen Triode.

Aluminium vereinigt sich mit Phosphor in der Glühhitze unter lebhafter Lichtentwicklung. Mit Wasser entwickelt die Verbindung Hydriumphosphür. Weitere Angaben über die hierher gehörigen Verbindungen fehlen.

a. Monodiodsalze.

Die hierher gehörigen Salze sind alle in Wasser sehr leicht löslich; nicht krystallisirbar und an der Luft zerfliesslich. Sie werden durch Wechselwirkung von Aluminidhydrat mit den entsprechenden Hydriumsalzen erhalten.

Die Formel des Aluminidchlorets z. B. ist: $Al' Cl O_4$; die atomistische Formel: $[Al_2 O_3, 3\ Cl\ O_7]$ (überchlorsaure Thonerde).

b. Didiodsalze.

Aluminidsulfit: $Al'_2 S O_3$; schwefligsaure Thonerde: $[Al_2 O_3, 3\ S O_2]$. Wird durch Behandlung von Aluminidhydrat mit wässrigem Schwefeldioxyd erhalten. Beim Verdunsten im Vacuo über Schwefelsäure hinterbleibt das Salz als gummiartige Masse. Wird die Lösung des Salzes gekocht, so scheidet sich unter Entweichung von Schwefeldioxyd ein weisses Pulver aus. (Wesentlicher Unterschied des Aluminidsalzes von dem entsprechenden Berylliumsalz siehe S. 457). Der weisse Niederschlag enthält auf 1 Mgt. Aluminiumoxyd: $Al_4 O_3$ 1 Mgt. Schwefeldioxyd und 4 Mgte. Wasser: $Al_4 O_3 + S O_2 + 4\ H_2 O$. Man hat ihm daher die atomistische Formel: $[Al_2 O_3, S O_2 + 4\ H O]$ gegeben und ihn drittelschwefligsaure Thonerde genannt.

Wir betrachten diese Verbindung entweder als ob sie durch eine Vereinigung von 3 Mgtn. Aluminidoxür, 1 Mgt. Schwefeldioxyd und 4 Mgtn. Wasser entstanden wäre und geben ihr die Formel: $Al'_6 S O_5 + 4\ H_2 O$ oder, was jedenfalls vorzuziehen ist, als ein Aluminidsulfit, in welchem das überschüssige Aluminidhydrat ungefähr dieselbe Function hat, welche dem Wasser in den krystallwasserhaltigen Verbindungen zukommt, und geben daher der Verbindung die Formel: $Al'_2 S O_3 + 6\ (Al_{1/3} H_{2/3})_2 O$. Indem nämlich Schwefeldioxyd entweicht, bildet sich ein Aluminidhydrat und dieses wirkt im Momente seines Entstehens auf das noch unzersetzte Aluminidsulfit ungefähr ebenso ein, wie das geschmolzene Hydriumoxür auf gewisse Salze. Ebenso gut, wie wir das krystallisirte Kupfersulfat: $Cu_2 S O_4 + 5\ H_2 O$ als $H_{10} Cu_2 S O_9$ betrachten können (s. S. 164), können wir auch hier statt der obigen Formel $H_8 Al'_6 S O_9$ schreiben; wir geben aber obiger Formel den Vorzug, weil durch dieselbe der Charakter des Salzes leichter erkannt werden kann.

Aluminidsulfat: $Al'_2 S O_4$, Aluminiumsulfat: $Al_4 S_3 O_{12}$; schwefelsaures Aluminiumoxyd: $[Al_2 O_3, 3\ S O_3]$, gewöhnlich schwefelsaure Thonerde genannt. — Wird (nicht zu stark geglühtes) Aluminiumoxyd: $Al_4 O_3$ mit Hydriumsulfat in der Wärme behandelt, so vereinigt sich

das Oxygen des Aluminidoxyds mit dem Hydrium des Hydriumsulfats zu Hydriumoxür, und das Aluminium mit dem Rest des Sulfats zu Aluminiumsulfat: $Al_4\ O_3$ u. $3\ H_2\ S\ O_4$ geben $3\ H_2\ O$ u. $Al_4\ S_3\ O_{12}$. Führen wir in die Formel des Alumniumsulfats: $Al_4\ S_3\ O_{12}$ das kleine Aequivalent des Aluminiums ein, so wird sie durch 3 theilbar und geht in die generelle Formel der Sulfate über: $\frac{Al'_6\ S_3\ O_{12}}{3} = Al'_2\ S\ O_4$, und wir nennen das Salz demnach Aluminidsulfat. — Nach der Binärtheorie erhält das Salz die Formel: $[Al_2\ O_3,\ 3\ S\ O_3]$. Man nimmt an, dass in ihm an 1 Atom Base 3 Atomen Säureanhydrid gelagert sind und nennt es, da in dieser Base 3 Atomen Oxygen enthalten sind, also in ihm auf 1 Atom Oxygen 1 Atom Säureanhydrid kommen, neutrales schwefelsaures Aluminiumoxyd.

Man erhält das Salz am einfachsten durch Erhitzen von Ammoniakalaun (siehe dort) oder durch Behandlung von eisenfreiem Aluminidsilicat mit Hydriumsulfat in der Hitze. Es entweicht dabei Hydriumoxür und zurückbleibt ein Gemenge von Aluminidsulfat und Siliciumdioxyd, aus welchem ersteres durch Wasser ausgezogen wird. (Auf dieser Methode beruht die fabrikmässige Gewinnung des Salzes).

Das Aluminidsulfat ist eine weisse erdige Masse. In der Rothgluth wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt und zurück bleibt Aluminidoxür: $Al'_2\ S\ O_4$ giebt $S\ O_3$ u. $Al'_2\ O$ oder $Al_4\ S_3\ O_{12}$ giebt $3\ S\ O_3$ u. $Al_4\ O_3$.

Das Aluminidsulfat vereinigt sich mit Wasser und ist dann in überschüssigem Wasser leicht löslich; auch aus der Luft zieht es Wasser an und zerfliesst. Wird die wässrige Lösung bis zur Syrupconsistenz abgedampft, so scheiden sich beim Erkalten dünne weiche perlglänzende Blättchen aus, denen die Formel: $Al'_2\ S\ O_4 + 6\ H_2\ O$ entspricht. Die Binärformel dieser Krystalle ist: $[Al_2\ O_3,\ 3\ S\ O_3 + 18\ H\ O]$. — Manche in der Natur vorkommende Haarsalze bestehen im Wesentlichen aus diesem Sulfat.

Das Salz findet in neuerer Zeit in der Färberei Anwendung.

Wird zu der Lösung von Aluminidsulfat Ammoniak gefügt, so entsteht ein weisser amorpher Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch die Formel: $H_{18}\ Al'_6\ S\ O_{15}$ oder $Al'_6\ S\ O_6 + 9\ H_2\ O$ gegeben werden kann. Wir nehmen auch hier, ähnlich wie oben bei dem Aluminidsulfit an, dass durch das Ammoniak (Ammoniumhydrat) zunächst in der Lösung Ammoniumsulfat und Aluminidhydrat erzeugt wird, welches letztere sich aber im Momente des Auftretens mit einem andern Antheil Aluminidsulfat vereinigt und geben nach dieser Auffassung diesem Aluminidsulfat die Formel: $Al'_2\ S\ O_4 + 4\ Al'\ H,\ O + 7\ H_2O$ oder $Al'_2S\ O_4 + 11\ (Al'_{9/11}\ H_{9/11})_2\ O$. (Vielleicht möchte sich bei weiterer Untersuchung die Formel dieses Salzes als: $Al'_2\ S\ O_4 + 12\ (Al_{1/4}H_{3/4})_2\ O$ ergeben). Die Binärformel dieser Verbindung ist: $[Al_2\ O_3,\ S\ O_3 + 9\ H\ O]$; es ist also in dem Salze auf die 3 Atome Oxygen in der Base nur 1 Atom Säureanhydrid enthalten und man nennt daher das Salz basisch schwefelsaure Thonerde, weil in einem Atom des Salzes mehr Base enthalten ist, als in dem neutralen Salz. — Obgleich wir die Binärtheorie verwerfen, also strenggenommen von basischen Salzen nicht reden können, so werden wir dennoch, um keine neuen Namen einzuführen, für diese Classe von Salzen

die Bezeichnung **basisch** beibehalten, beziehen aber das **Basisch** statt auf das in der Binärformel enthaltene Atom Oxür auf das dem Salze zu Grunde liegende Metall, und nennen daher alle die Sulfite und Sulfate etc., welche mehr Metall enthalten als die normalen Sulfite und Sulfate etc., in welchem stets 2 Mischungsgewichte Metall vorausgesetzt werden, **basische Sulfite** und **basische Sulfate**: basisches Aluminidsulfit: $Al'_2 S O_3 + 6 (Al'_{1/3} H_{2/3})_2 O$; basisches Aluminidsulfat: $Al'_2 S O_4 + 12 (Al'_{1/4} H_{3/4})_2 O$ (?).

Mischungsgewicht des Aluminiums. Durch die Analyse des Aluminidsulfats wurde das Mischungsgewicht des Aluminiums bestimmt. 100 Gwthe. Aluminidsulfat hinterliessen beim Glühen 29,934 Gwthe. Aluminidoxür und diese waren daher mit 100 — 29,934 = 70,066 Gwthn. Schwefeltrioxyd verbunden. Da die Zersetzung des Aluminidsulfats in der Hitze nach dem Schema: $Al'_2 S O_4$ giebt $Al'_2 O$ u. $S O_3$ erfolgt, so lässt sich hieraus das Mischungsgewicht des Aluminidoxürs berechnen; denn wenn mit 29,934 Gwthn. Aluminidoxür 70,066 Gwthe. Schwefeltrioxyd verbunden waren, so sind mit 1 Mgt. Schwefeltrioxyd (entsprechend 80 Gwthn. $\frac{29,934}{100} . 80 = 34,17$ Gwthe. Aluminidoxür verbunden, und 34,17 ist daher das Mischungsgewicht dieses Oxürs. Zieht man nun von dem Mischungsgewichte das in ihm enthaltene Mischungsgewicht Oxygen ab, so ergiebt sich der Gehalt an Aluminium als 34,17 — 16 = 18,17. Mit 1 Mgt. Oxygen sind also 18,17 Gwthe. Aluminium verbunden. Die Formel des Aluminiumoxyds ist: $Al_4 O_3$. Wenn mit 1 Mgt. Oxygen 18,17 Gwthe. Aluminium verbunden sind, so sind mit 3 Mgtn. Oxygen 3 . 18,17 = 54,51 Gwthe. Aluminium verbunden und diese entsprechen nach der Formel des Aluminiumoxyds 4 Mischungsgewichten. Das Mischungsgewicht des Aluminiums ist daher $\frac{54,51}{4} = 13,6$.

Kalium-Aluminidsulfat: $(K_{1/4} Al'_{3/4})_2, S O_4 + 6 H_2 O$; schwefelsaures Kali-Aluminiumoxyd: [$KO, S O_3 + Al_2 O_3, 3 S O_3 + 24 H O$], gewöhnlich Kalialaun genannt. Wird eine Lösung von Aluminidsulfat mit einer Lösung von Kaliumsulfat versetzt und das Gemenge durch Concentriren zur Krystallisation gebracht, so schiessen aus der Lösung Krystalle an, welche auf 1 Mgt. Kaliumsulfat 1 Mgt. Aluminiumsulfat und 24 Mgte. Wasser enthält und daher durch die Formel: $K_2 S O_4 + Al_4 S_3 O_{12} + 24 H_2 O$ bezeichnet werden könnte. Diese Formel ist von der der gewöhnlichen Sulfate völlig verschieden und lässt durchaus nicht die Analogien, welche dieses Salz in seinem chemischen Verhalten mit den Sulfaten bekundet, erkennen, sondern verdeckt dieselben gerade zu. Führen wir aber in diese Formel das kleine Aequivalent des Aluminiums ein, so enthält das Salz auf 4 Mgte. Schwefel und 16 Mgte. Oxygen 8 Aequivalente Metall und geht daher durch 4 dividirt in die gewöhnliche Formel der Sulfate über: $\frac{K_2 Al'_6 S_4 O_{16} + 24 H_2 O}{4} = K_{1/2} Al'_{3/2}, S O_4 + 6 H_2 O = (K_{1/4} Al'_{3/4})_2 S O_4 + 6 H_2 O$. Wir haben hier also ein Sulfat, in welchem sich $\frac{1}{2}$ Aequivalent Kalium und $\frac{3}{2}$ kleine Aequivalente des Aluminiums zu 2 Aequivalenten ergänzen. Wir nennen das Salz nach dieser Formel einfach Kalium-Aluminidsulfat. Diese Formel, nach welcher das Salz als eine Aluminidverbindung aufgefasst wird, verdient vor der obigen: $K_2 S O_4$

$+ Al_4 S_3 O_{12} + 24 H_2O$ entschieden den Vorzug, was noch ganz besonders aus folgender Zusammenstellung hervorgehen möchte:

In der Wärme krystallisirtes Magniumsulfat: $Mg_2 S O_4 + 6 H_2 O$
Krystallisirtes Aluminidsulfat: $Al'_2 S O_4 + 6 H_2 O$
Krystallisirtes Kalium-Aluminidsulfat: $(K_{1/4} Al'_{3/4})_2 S O_4 + 6 H_2 O$.

Die Binärformel dieses Salzes ist: $[KO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24HO]$. Man betrachtet es demnach als ein Doppelsalz, bestehend aus 1 Atom schwefelsaurem Kali und 1 Atom neutraler schwefelsaurer Thonerde verbunden mit 24 Atomen Wasser.

Eigenschaften. Farblose durchsichtige Oktaëder, welche in ihrem Krystallwasser schmelzen. Längere Zeit bis zu 125° erhitzt entweichen 5 Mgte. Wasser und zurück bleibt ein Salz der Formel: $(K_{1/4} Al'_{3/4})_2 S O_4 + H_2 O$. Bei stärkerem Erwärmen entweicht auch das letzte Wasser mit Hinterlassung von wasserfreiem Sulfat. (Dieses führt in dem Handel den Namen gebrannter Alaun). Der Alaun gehört zu den weniger leicht löslichen Salzen. Bei 12° löst sich 1 Gwth. Alaun in 13 Gwthn. Wasser, bei 20° in 8 Gwthn., bei 100° in 0,3 Gwthe. Wasser. — Die wässrige Lösung hat einen süsslich zusammenziehenden Geschmack und reagirt gegen Lackmus sauer.

Mit Kohle gemengt und geglüht liefert der Alaun eine pyrophore Masse, bestehend aus Aluminiumoxyd, überschüssiger Kohle und feinzertheiltem Kaliumsulfür.

Der Alaun findet sich in der Natur in einigen Gesteinen und als Auswitterung. Er erleidet in der Technik die mannigfachste Anwendung, besonders in der Färberei und wird daher im Grossen fabrikmässig gewonnen, und zwar: 1) durch Auslaugen alaunhaltiger vulkanischer Erde; 2) aus den Alaunsteinen durch Rösten und Auslaugen; 3) aus dem Alaunschiefer. Letzterer ist ein Thon (Aluminsilicat), welcher von Braunkohle und Schwefeleisen durchdrungen ist. Wenn dieser Thon der Luft ausgesetzt wird, so oxydirt sich das Schwefeleisen und wirkt zersetzend auf das Silicat. Es entsteht dadurch Aluminidsulfat, welches durch Auslaugen gewonnen wird. Die Lauge wird dann mit Kaliumsulfat versetzt und zum Krystallisiren gebracht. Endlich 4) erhält man Alaun durch Erhitzen von Thon mit Schwefelsäure, wobei sich unter Abscheidung von Siliciumdioxyd Aluminidsulfat bildet (siehe oben), welches dann durch Zugabe von Kaliumsulfat in Alaun übergeführt wird.

Bei allen Anwendungen kommt das Kalium-Aluminidsulfat nur als Aluminidsulfat in Betracht. Es hat vor dem eigentlichen Aluminidsulfat den Vorzug, dass es leichter vollkommen rein (frei von Eisen) zu erhalten ist. Auch können wegen der ausgezeichneten Krystallform weniger leicht Verfälschungen vorkommen.

Natrium-Aluminidsulfat: $(Na_{1/4} Al'_{3/4})_2 S O_4 + 6 H_2 O$; Natronalaun. Wird wie das obige Salz erhalten. — Krystallisirt in Oktaëdern. Ist in Wasser sehr leicht löslich.

Ammoniak-Aluminidsulfat: $((H_4 N)_{1/4} Al'_{3/4})_2 S O_4 + 6 H_2 O$; Ammoniakalaun. Es ist dem Kalialaun in hohem Grade ähnlich und wird

ganz auf dieselbe Weise erhalten. — In Wasser etwas löslicher als Kalialaun. Beim Glühen hinterlässt das Salz reines Aluminiumoxyd, und ist das geeignetste Material zur Bereitung desselben. Es kann in der Technik den Alaun in jeder Beziehung ersetzen und liefert bei der Aluminiumfabrikation das Material zum chemisch reinen Aluminiumoxyd. (Siehe Aluminiumfabrication).

Aehnlich wie sich das Aluminidsulfat gegen Ammoniak verhält, verhalten sich auch die Alaune gegen Ammoniak und die löslichen Oxüre.

Ueber die Aluminiumsalze des Selens und Tellurs ist sehr wenig bekannt. Sie sind die Analoga der Sulfate.

Bei näherer Betrachtung der Formeln der Sulfate:

$$(K_{1/4}\,Al'_{3/4})_2\,S\,O_4 \quad \text{oder} \quad \dot{K}_{1/2}\,Al'_{3/2},\,S\,O_4$$
$$(Na_{1/4}\,Al'_{3/4})_2\,S\,O_4 \quad ,, \quad Na_{1/2}\,Al'_{3/2},\,S\,O_2$$
$$((H_4\,N)_{1/4}\,Al'_{3/4})_2\,S\,O_4 \quad ,, \quad (H_4N)_{1/2}\,Al'_{3/2},\,S\,O_4$$

zeigt sich, dass sie sämmtlich durch Vereinigung der Seite 471 besprochenen gemischten Aluminidoxüre: $K_{1/2}\,Al'_{3/2}, O$; $Na_{1/2}\,Al_{3/2}, O$; $(H_4\,N)_{1/2}\,Al'_{3/2}, O$ mit Schwefeltrioxyd betrachtet werden können, und dass sich also auch in dieser Beziehung jene Oxüre genau wie die Oxüre der generellen Formel: $Me_2\,O$ verhalten; und wir erblicken eben hierin einen Grund, diese Verbindungen als gewöhnliche Oxüre und nicht, wie es in der Regel geschieht, als Salze, Aluminate: [$M\,O$, $Al_2\,O_3$] aufzufassen. — Weiter zeigt sich, dass, wenn wir in die generelle Formel: $Me_{1/2}\,Al'_{3/2}, S\,O_4$ statt des kleinen das grosse Aequivalent des Aluminiums, d. h. sein Mischungsgewicht einführen, die Formel in: $Me_{1/2}Al, S\,O_4$ übergeht; denn $\frac{3}{2}\,Al' = \frac{3}{2}\,Al_{3/2} = Al$ und wir sehen daraus, dass in allen diesen Verbindungen, 1 Mgt. Aluminium $\frac{3}{2}$ Aequivalente oder Mischungsgewichte des andern Metalls vertritt. Diese Eigenthümlichkeiten finden wir bei allen Salzen, in welchen das Aluminium vorkommt, wie in ganz prägnanter Weise aus der Betrachtung der Silicate hervorgehen wird, in deren Zusammensetzung sich nur dann Gesetzmässigkeit offenbart, wenn für das Mischungsgewicht des Aluminiums das kleine Aequivalent eingeführt wird. Diese Eigenthümlichkeit wiederholt sich beim Chrom, Eisen etc. und überhaupt bei allen jenen Verbindungen, denen eine Chlorverbindung der Polarformel: $Me_4\,Cl_6$ zukommt.

γ. Mit Carbon.

Aluminidcarbonate von bestimmter Formel sind nicht bekannt. Wird die Lösung eines Aluminidsalzes mit der Lösung eines Carbonats versetzt, so entweicht Carbondioxyd unter Aufbrausen. Unter gewissen Verhältnissen ist das ausgeschiedene Aluminidhydrat als ein sehr basisches Aluminidcarbonat zu betrachten.

δ. Mit Silicium.

Wird die Lösung eines Aluminidsalzes mit der Lösung eines Silicats versetzt, so entstehen amorphe voluminöse Niederschläge. Verbindungen von bestimmter Formel wurden auf diese Weise noch nicht dargestellt, obgleich sie unter gewissen Umständen jedenfalls zu erhalten sind. Die gewöhnlichen Niederschläge sind als Gemenge verschiedener Silicate oder als Gemenge von Silicaten und Hydraten zu betrachten.

Auf die in der Natur vorkommenden Silicate, in welchen aber meistens ein Theil des Aluminiums durch andere Metalle vertreten ist, welche ihrer grossen Verbreitung wegen für den Haushalt der Natur von hervorragender Bedeutung sind, werden wir weiter unten bei der Besprechung der Silicate im Allgemeinen näher eingehen.

c. Tridiodsalze.

α. Mit Nitrogen.

Aluminidnitrat: $Al' N O_3 + 3 H_2 O$; neutrale salpetersaure Thonerde: $[Al_2 O_3, 3 N O_5 + 18 H O]$. Wird durch Behandeln von Aluminidhydrat mit Hydriumnitrat erhalten. Aus der concentrirten wässrigen Lösung schiessen schiefe rhombische Säulen mit 3 Mgtn. Krystallwasser an. Das Salz ist an der Luft zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich. — Man nennt das Salz nach der Binärformel neutral, weil es auf die 3 Atome Oxygen der Base 3 Atome Salpetersäureanhydrid enthält.

β. Mit Phosphor.

Die Aluminidphosphate sind im Allgemeinen in Wasser unlösliche Salze.

Trialuminidphosphat: $Al'_3 P O_4$; dreibasische phosphorsaure Thonerde: $[Al_2 O_3, P O_5]$. Wird die Lösung eines Aluminidsalzes mit gewöhnlichem Natriumphosphat: $Na_2 H, P O_4$ versetzt, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der in seinem Aeussern vom Aluminidhydrat nicht zu unterscheiden ist.

Wird der Niederschlag erhitzt, so entweicht Wasser, und dem als Rückstand bleibenden weissen amorphen Körper entspricht die Formel: $Al'_3 P O_4$.

Wird die Lösung eines Aluminidsalzes mit der Lösung eines Tetraphosphats versetzt, so entsteht das entsprechende Aluminidphosphat als voluminöser Niederschlag; diesem entspricht nach dem Glühen die Formel: $Al'_4 P_2 O_7$.

Die übrigen hierher gehörigen Aluminidsalze bieten gegenwärtig noch kein weiteres Interesse dar.

Das unter dem Namen Wawellit bekannte Mineral enthält nach der Analyse auf 3 Mgte. Aluminiumoxyd 2 Mgte. Phosphorpentoxyd und 12 Mgte. Wasser und seine Zusammensetzung könnte daher durch die Formel: $3 Al_4 O_3 + 2 P_2 O_5 + 12 H_2 O$ gegeben werden. Führen wir in diese Formel statt das Mischungsgewicht das kleine Aequivalent des Aluminiums ein, so geht sie in: $9 Al'_2 O, P_4 O_{10} + 12 H_2 O$ über. Wären in der Verbindung statt der 12 Aequivalente Hydriumoxür 13 Aequivalente vorhanden, so ginge die Formel durch 4 dividirt in $Al'_3 P O_4 + Al'_{3/2} H_{13/2} O_4$ oder $Al'_3 P O_4 + 4 (Al'_{3/16} H_{13/16})_2 O$ über. Aus dieser letztern Formel geht hervor, dass sich der Wawellit nach seiner Zusammensetzung an die Triphosphate anschliesst. Ausserdem mag noch bemerkt sein, dass die meisten Wawellite fluorhaltig sind. Dieser Fluorgehalt fand, scheint es, bei der Berechnung der Analysen nicht die gehörige Würdi-

gung, und es ist daher den für den Wawellit gewöhnlich aufgestellten Formeln kein allzu hoher Werth beizulegen.

γ. Mit Arsen und Antimon.

Die Aluminidarsenate und -antimonate sind unlösliche Verbindungen und noch sehr unvollständig bekannt, aber im Allgemeinen den Phosphaten ähnlich.

δ. Mit Boron.

Durch Fällen einer Lösung eines Aluminidsalzes mittels Natriumborat entstehen weisse, zart anzufühlende Schuppen. In Wasser sehr wenig löslich.

Chrom.

Mgt: 26,2 = Cr; Atgt: 26,2 = [*Cr*].

Vorkommen. Das Chrom gehört zu den in geringer Menge vorkommenden Elementen. Frei wird es nirgends in der Natur gefunden. Sein Hauptvorkommen bildet der Chromeisenstein, ein chrom- und eisenhaltiges Oxür. (Siehe Eisenoxyde). Ausserdem findet es sich in geringer Menge im Meteoreisen und als unwesentlicher Bestandtheil in vielen Mineralien. — Ausgezeichnet ist noch sein Vorkommen im Rothbleierz (Bleichromat), ein Mineral, in welchem das Chrom im Jahre 1797 von *Vauquelin* entdeckt wurde.

Das Chrom ist durch die Mannigfaltigkeit der Farben seiner Verbindungen ausgezeichnet. Sein Name ist von *χρῶμα*, Farbe, abgeleitet.

Darstellung. Das Metall kann aus seinen Verbindungen auf verschiedene Weise isolirt werden:

1) Man mengt das Oxyd mit Kohle und setzt es der heftigsten Glühhitze aus.

2) Man reducirt das Chromchlorid mittels Natrium oder Zink. Die Reduction durch Zink wurde erst in neuester Zeit von *Wöhler* beobachtet.

3) Man unterwirft die wässrige Lösung gewisser Chromsalze der Elektrolyse.

Eigenschaften. Das bei sehr hoher Temperatur durch Kohle aus dem Oxyd erhaltene Chrom ist ein stahlgraues Metall von 6,8 specifischem Gewicht, härter als Glas und nur im stärksten Ofenfeuer schmelzbar. Wird das Metall mit Hydriumchlorür oder Hydriumsulfat behandelt, so entsteht unter Hydriumentwicklung das entsprechende Chromsalz. (Hydriumnitrat verhält sich gegen das Chrom indifferent). Das durch Reduction des Chromchlorids mittels Zink erhaltene Chrom ist ein hellgraues, krystallinisch schimmerndes Pulver. Schon bei 50facher Vergrösserung erkennt man darin tannenbaumförmige Krystallaggregate mit einzelnen sehr scharfen Rhomboëdern von grossem Glanze und fast zinnweisser Farbe. Specifisches Gewicht 6,81. — An der

Luft bis zum Glühen erhitzt läuft es gelb und blau an, wie der Stahl, ohne zu verbrennen. Nach und nach bedeckt es sich mit einer dünnen Lage von grünem Oxyd. In eine mit Oxygen angeblasene Weingeistflamme gestreut verbrennt es unter Funkensprühen. Auf geschmolzenes Kaliumchlorat gestreut oxydirt es sich mit blendend weissem Feuer zu Kaliumchromat.

Mit wässrigem Hydriumchlorür behandelt giebt es unter Hydriumentwicklung leicht lösliches blaues Chromchlorür. Eine verdünnte Hydriumsulfatlösung verhält sich gegen dieses Chrom indifferent, erwärmt man es aber gelinde, so tritt heftige Einwirkung ein und wäscht man das rückständige Metall wieder ab, so besitzt es nun die Eigenschaft, aus dem verdünnten Hydriumsulfat, auch ohne Hülfe von Wärme, das Hydrium zu deplaciren. Gegen kochendes Hydriumnitrat verhält es sich ganz indifferent. In Chlor erhitzt verbrennt es lebhaft zu violettem Chromchlorid. Wird es in Wassergas geglüht, so bildet sich nur oberflächlich etwas Chromoxyd.

a. Chrom und die elektronegativen Monode.

Es sind zwei Verbindungen von Chrom und Chlor bekannt. Die eine derselben enthält auf 1 Mgt Chrom 1 Mgt. Chlor, wir nennen sie daher Chromchlorür; die andere enthält auf 2 Mgte. Chrom 3 Mischungsgewichte Chlor. Letzteres ist in vielen Beziehungen das Analogon des Aluminiumchlorids und Eisenchlorids; wir geben ihm daher die Formel: $Cr_4\ Cl_6$ und nennen die Verbindung Chromchlorid.

Chromchlorür: Cr Cl. Diese Verbindung entsteht unter Bildung von Hydriumchlorür, wenn über Chromchlorid bei beginnender Rothgluth vollkommen trocknes Hydriumgas geleitet wird: $Cr_4\ Cl_6$ u. 2 H geben 2 H Cl u. 4 Cr Cl. — Weisse Masse von der Form des angewandten Chromchlorids, giebt mit Wasser unter Erhitzen eine blaue Flüssigkeit, die mit grosser Begierde Oxygen aus der Luft aufnimmt und sich dabei grün färbt. Natriumhydrat scheidet daraus Chromhydrat: Cr H, O als braungelben Niederschlag ab.

Chromchlorid: $Cr_4\ Cl_6$; $[Cr_2\ Cl_3]$. Das Chromchlorid wird nach derselben Methode wie das Aluminiumchlorid dargestellt. Man bringt in eine Glasröhre, oder noch besser in eine Porzellanröhre, ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle und leitet einen Strom von trocknem Chlorgas darüber. Das Chromchlorid ist viel weniger leicht flüchtig wie das Aluminiumchlorid und setzt sich dicht neben der überschüssigen Kohle ab: $Cr_4\ O_3$ u. 3 C u. 6 Cl geben 3 C O u. $Cr_4\ Cl_6$.

Eigenschaften. Das sublimirte Chromchlorid bildet stark seidenglänzende pfirsichblüthrothe Krystallblättchen. Es ist dem Aluminiumchlorid in vieler Beziehung sehr ähnlich, doch löst es sich in Wasser nur sehr langsam und zwar mit grüner Farbe auf. Gegen Hydriumsulfat und die löslichen Oxüre verhält es sich sehr indifferent und wird davon nur schwierig angegriffen. An der Luft erhitzt geht es in Chromoxyd über. In Hydriumnitrür-, Hydrium-

phosphür- und Hydriumsulfürgas geglüht, entstehen unter Bildung von Hydriumchlorür Nitrogen-, Phosphor- und Schwefelchromverbindungen.

Wird das Chromchlorid mit Natrium erhitzt, so bildet sich Natriumchlorür und das Chrom wird abgeschieden: $Cr_4\ Cl_6$ u. 6 Na geben 6 Na Cl u. 4 Cr und zwar sind auch hier, wie aus diesem Schema hervorgeht, ebenso wie sich diess in Betreff des Aluminidchlorids herausstellte, 4 Mgte. Chrom 6 Mgtn. Natrium aequivalent. Wir bezeichneten oben die Mengen Aluminium und Eisen, welche in dem Aluminium- und Eisenchlorid einem Mgt. Natrium aequivalent sind, durch: $Al_{2/3}$ oder Al' und $Fe_{2/3}$ oder Fe' und wenden diese Bezeichnung auch auf das Chromchlorid an. Da 4 Mgte. Chrom 6 Mgtn. Natrium aequivalent sind, so sind einem Mgt. Natrium $\frac{2}{3}$ Mgt. Chrom = $Cr_{2/3}$ aequivalent, und da wir weiter unten sehen werden, dass das Mischungsgewicht des Chroms als 26,2 zu setzen ist, so ist $\frac{2}{3}$ Cr = $\frac{2 . 26,2}{3}$ = 14,1. Wir nennen dieses Aequivalent des Chroms das kleine Aequivalent und bezeichnen es durch: Cr'. Da wir oben für alle diejenigen Eisenverbindungen, in deren Formel wir das kleine Aequivalent des Eisens setzen, die Benennung Ferridverbindung einführten, so werden wir dem entsprechend in der Folge die Verbindungen des Chroms, in deren Formel das kleine Aequivalent angenommen ist, Chromidverbindungen nennen. Diejenigen Verbindugen des Chroms, welche nach ihren Formeln als Analoga der Ferroverbindungen betrachtet werden können, sollten consequenterweise Chromoverbindungen genannt werden, allein diese Verbindungen kommen so selten vor, dass an eine Verwechslung mit den Chromidverbindungen nicht zu denken ist, und wir setzen daher z. B. für Chromochlorür und Chromohydrat kurzweg Chromchlorür und Chromhydrat.

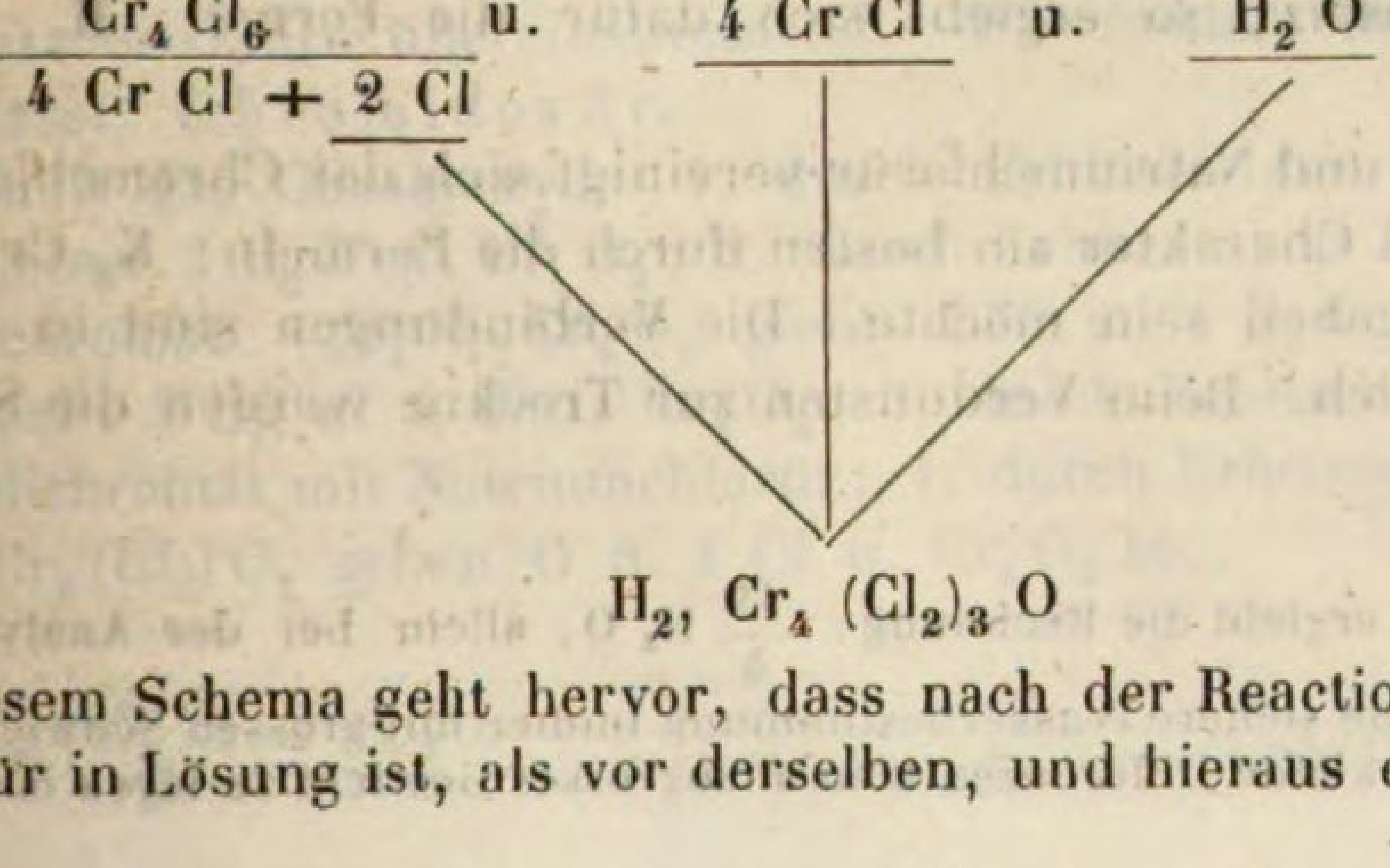
Wässriges violettes Chromidchlorür: Cr' Cl + 2 H_2 O (?). Wird das weiter unten beschriebene Chromidhydrat unter gewissen Umständen mit Hydriumchlorür behandelt, so entsteht ein Chromidchlorür, welches sich mit violetter Farbe in Wasser löst. Dieselbe Lösung wird erhalten, wenn die wässrige Lösung des violetten Chromidsulfats mit Bariumchlorür versetzt wird. Es scheidet sich unlösliches Bariumsulfat aus und in Lösung befindet sich das violette Chromidchlorür.

Wird die wässrige Lösung des violetten Chromidchlorürs erhitzt, so ändert sich die Farbe der Flüssigkeit und wird dunkelgrün. Die grüne Lösung wird ausserdem noch erhalten: 1) durch Behandlung von Chromidhydrat mit heissem wässrigem Hydriumchlorür, 2) wenn man auf das violette sublimirte Chromchlorid, welches in Wasser vertheilt ist, eine Spur Chromchlorür oder Zinnchlorür einwirken lässt. In letzterm Fall bildet sich unter Freiwerden von viel Wärme die besprochene grüne Lösung.

Wird die violette Lösung des Chromchlorürs mit Silbernitratlösung versetzt, so bildet sich Chromidnitrat, und sämmtliches Chlor wird als Silberchlorür: Ag Cl ausgefällt. — Versetzt man dagegen die grüne Lösung mit Silbernitrat, so werden nur zwei Drittel des Chlors als Silberchlorür ausgefällt. Hieraus folgt, dass das violette Chromidchlorür beim Erhitzen nicht nur seine Farbe ändert, sondern dass daraus eine ganz andere Verbindung hervorgeht. — Eine Erklärung dieser Umwandlung, besonders des Umstandes,

dass aus der grünen Lösung nur $\frac{4}{6}$ des Chlors durch Silbernitrat gefällt wird, ist bisher vergebens versucht worden, da man dabei immer von unerlaubten Annahmen ausging. — Vielleicht möchte folgende Auffassung dem innern Hergang bei der Umwandlung einigermassen Genüge thun. — Das Chromchlorid vereinigt sich nämlich mit den Chlorüren zu Verbindungen, welche sich durch die generelle Formel: $2\,Me\,Cl + Cr_4\,Cl_6$ oder $Me_2\,Cr_4\,Cl_8$ oder $Me_2\,Cr_4\,(Cl_2)_4$ geben lassen, und die also nach dieser Formel mit den oben besprochenen Chloridsalzen und Fluoridsalzen wie: $Me_2\,Si\,(F_2)_3$ oder $Me_3\,Sb\,(Cl_2)_3$ etc. vergleichsfähig wären. Es ist nun denkbar, dass beim Erhitzen der violetten Chromidchlorürlösung: $(6\,Cr'\,Cl \div Cr_4\,Cl_6)$ unter Aufnahme von Wasser eine Verbindung entsteht, deren chemischer Charakter durch die Formel: $H_2\,Cr_4\,(Cl_2)_3\,O$ gegeben sein möchte, die demnach mit den Verbindungen der Formel: $Me_2\,Cr_4\,(Cl_2)_4$ übereinstimmte, nur dass in ihr 2 Mgte. des monodigen Chlors durch 1 Mgt. des diodigen Oxygens vertreten wären. Lässt man nun auf die Verbindung: $H_2\,Cr_4\,(Cl_2)_3\,O$, welche wir Hydrium-chromooxychlorid nennen könnten, Silbernitrat einwirken, so würden der Verbindung zunächst nur 4 Mgte. Chlor entzogen ($\frac{4}{6}$ des ganzen Chlorgehalts) und 3 Mgte. Nitrogentrioxyd müssten die Function des Chlors übernehmen: $H_2, Cr_4\,(Cl_2)_3\,O$ u. $4\,Ag\,(N\,O_3)$ geben $H_2, Cr_4\,(Cl_2)\,(N\,O_3)_4\,O$. Erst beim Erhitzen oder bei längerem Stehen bildet sich, wenn Silbernitrat im Ueberschuss zugesetzt war, von Neuem ein Niederschlag von Silberchlorür und in der Lösung würde sich dann bloss: $H_2, Cr_4\,(N\,O_3)_6\,O$ befinden, welches jedoch sehr bald unter Elimination von Wasser in violettes Chromidnitrat übergeht: $H_2 Cr_4\,(N\,O_3)_6\,O$ würde geben H_2O u. $Cr_4\,(N\,O_3)_6$; $Cr_4\,(N\,O_3)_6 \div 6\,Cr'\,N\,O_3$.

Es bleibt uns nun noch übrig, die rasche Umwandlung des gegen Wasser indifferenten sublimirten Chromchlorids in in Wasser mit grüner Farbe lösliches Chromchlorid durch Gegenwart von reducirend wirkenden Stoffen, wie Zinnchlorür und vor allem Chromchlorür, etwas näher in's Auge zu fassen. — Da durch die Einwirkung von Zinnchlorür auf das Chromchlorid sogleich Chromchlorür entsteht, so können wir direct von der Einwirkung des Chromchlorürs: Cr Cl ausgehen. — Wir stellen uns vor, dass unter dem gleichzeitigen Einfluss des Wassers das in Lösung befindliche Chromchlorür dem Chromchlorid einen Theil des Chlors entziehe und mit demselben und dem Wasser in das oben vermuthete Hydrium-Chromooxychlorid: $H_2, Cr_4\,(Cl_2)_3\,O$ übergehe:



Aus diesem Schema geht hervor, dass nach der Reaction wieder so viel Chromchlorür in Lösung ist, als vor derselben, und hieraus erklärt sich, dass

schon die geringsten Mengen von Chromchlorürlösung hinreichend sind, um beliebige Quantitäten des indifferenten Chlorids in die grüne lösliche Verbindung überzuführen. — Nur wenn man den gleichzeitigen Einfluss des Wassers berücksichtigt, wird es erklärlich, wie diese Umwandlung zu Stande kommen kann; denn ausserdem wäre nicht einzusehen, wie 4 Mgte. Chromchlorür einem Mgt. Chromchlorid 2 Mgte. Chlor entziehen sollten, um wieder 4 Mgte. Chromchlorür und 1 Mgt. Chromchlorid zu erzeugen. — Man hat bei der Erklärung dieses Phänomens die Mitwirkung des Wassers unberücksichtigt gelassen und dagegen zu Hypothesen gegriffen, von welchen eine unwahrscheinlicher ist als die andere.

Beim Eindampfen der grünen Lösung in trockner Luft wurden Krystalle erhalten, welche auf 1 Mgt. Chromchlorid 12 Mgte. Wasser enthalten, deren Zusammensetzung daher durch die Formel: $Cr_4\,Cl_6 + 12\,H_2\,O$ oder nach obiger Auffassung durch: $H_2,\,Cr_4\,(Cl_2)_3\,O + 11\,H_2\,O$ gegeben werden kann.

Die bei 120° eingedampfte grüne Lösung hinterliess eine röthliche aufgeblähte Masse. Beim Behandeln derselben mit Wasser hinterblieb ein rother Rückstand, der sich aber in der Wärme schnell löste. Die Analyse der Verbindung führte zu der atomistischen Formel: $[4\,Cr_2\,Cl_3 + Cr_2\,O_3 + 24\,HO]$, wonach die Verbindung viertel basisches Chlorid genannt wurde. Aendern wir die atomistische Formel in unsere Polarformel ab, so erhalten wir: $H_2,\,Cr_4\,((Cl_2)_{3/5}\,O_{2/5})_4 + 4\,H_2\,O$.* — Wurde die trockne Masse auf 150° erhitzt, so blähte sie sich noch mehr auf, gab aber beim Umrühren ein röthlich graues Pulver, welches zerfliesslich ist und für welches die atomistische Formel: $[2\,Cr_2\,Cl_3 + Cr_2\,O_3 + 9\,H\,O]$ aufgestellt wurde. Man nannte nach dieser Formel die Verbindung halb basisches Chromchlorid. Aendern wir diese Formel in Berücksichtigung des Obigen in die Polarformel ab, so geht sie in: $H_2,\,Cr_4\,((Cl_2)_{1/2}\,O_{1/2})_4 + 2\,H_2\,O$ über. — Beim Glühen dieser Masse hinterbleibt eine in Wasser unlösliche Verbindung der Formel: $Cr_4\,(Cl_2)\,O_2$.

Als die grüne Lösung des Chromchlorids so lange mit Bariumhydrat versetzt wurde, als sich der anfangs bildende Niederschlag wieder auflöst, so wurde nach dem Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol, welcher das entstandene Bariumchlorür ungelöst lässt, und Wiederabdampfen der Lösung eine zerfliessliche harzähnliche Substanz erhalten, welche nach dem Austrocknen bei 120° sich in Wasser schwer löste. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung: $Cr_{12}\,Cl_6\,O_6 + 9\,H_2\,O$. Betrachten wir auch diese Verbindung als ein Hydriumsalz, so ergiebt sich dafür die Formel: $H_2,\,Cr_4\,(Cl_2)\,O_3 + 2\,H_2\,O$.

Mit Kalium- und Natriumchlorür vereinigt sich das Chromchlorid zu Verbindungen, deren Charakter am besten durch die Formeln: $K_2\,Cr_4\,(Cl_2)_4$ und $Na_2\,Cr_4\,(Cl_2)_4$ gegeben sein möchte. Die Verbindungen sind in Wasser mit grüner Farbe löslich. Beim Verdunsten zur Trockne werden die Salze violett,

* Statt $4\,H_2\,O$ ergiebt die Rechnung: $\frac{19}{5}\,H_2\,O$; allein bei der Analyse derartiger Verbindungen ist eine sichere Wasserbestimmung immer mit grossen Schwierigkeiten verbunden, so dass auf kleine Differenzen kein allzugrosses Gewicht zu legen ist.

und lösen sich in wenig Wasser mit gelbrother Farbe. Möglich, dass die violetten Salze, so wie die gelbrothen Lösungen derselben als Analoga des Kalium-Aluminidchlorürs zu betrachten sind. Der Uebergang aus der einen in die andere Verbindung lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

$$Na_2\,Cr_4\,(Cl_2)_4 = Na_2\,Cr'_6\,Cl_8 \text{ und } \frac{Na_2\,Cr'_6\,Cl_8}{8} = (Na_{1/4}\,Cr'_{3/4})\,Cl.$$

Das Verhalten des Chroms zum **Brom** und **Iod** ist dem Verhalten zum Chlor in jeder Beziehung sehr ähnlich, so dass es nicht nöthig ist, hier näher darauf einzugehen.

Wird Chromidhydrat mit wässrigem Hydriumfluorür behandelt, so entsteht eine grüne Lösung, aus welcher sich beim Abdampfen ein krystallinisches Salz abscheidet, welches gewöhnlich Chromfluorid genannt wird.

Ausserdem ist noch eine höchst interessante Verbindung von Chrom und Fluor bekannt, welche auf 1 Mgt. Chrom 3 Mgte. Fluor enthält. — Wir werden auf diese Verbindung unter Chromtrioxyd, als dessen Analogon sie betrachtet werden muss, zurückkommen.

b. Chrom und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Chrom und Oxygen vereinigen sich mit einander nach verschiedenen Verhältnissen.

Chromoxür: Cr_2O, Chromooxür; Chromoxydul: [*Cr O*]. Diese Verbindung ist für sich noch nicht bekannt. Wird die Lösung von Chromchlorür: Cr Cl bei Luftabschluss mit Natriumhydratlösung versetzt, so entsteht ein brauner Niederschlag von Chromohydrat: Cr H, O. Dieses Hydrat ist ungemein leicht oxydirbar und geht schon unter Wasser, indem es auf dasselbe zersetzend einwirkt und Hydriumgas entwickelt, in ein Chromo-Chromidhydrat über.

Chromoxyd: $Cr_4\,O_3$, Chromidoxür: $Cr'_2\,O$; Chromsesquioxyd: [$Cr_2\,O_3$], gewöhnlich Chromoxyd genannt. — Leitet man über erhitztes Chromchlorid: $Cr_4\,Cl_6$ Wasserdampf, so entweicht Hydriumchlorür mit Hinterlassung von Chromoxyd: $Cr_4\,Cl_6$ u. 3 H_2O geb. 6 H Cl u. $Cr_4\,O_3$. — Führen wir in die Formel des Chromoxyds das kleine Aequivalent des Chroms: $Cr' = Cr_{2/3}$ ein, so geht dieselbe in $Cr'_2\,O$ über*, und wird also mit der generellen Formel der Oxüre übereinstimmend. Wir nennen die Verbindung als Oxür aufgefasst: Chromidoxür.

Man erhält das Chromoxyd: 1. durch Erhitzen des Chromidhydrats: 6 Cr'H, O geben 3 H_2O u. $Cr_4\,O_3$; 2. durch Erhitzen von Ammonium- oder Quecksilberchromat: $(H_4\,N)_2\,Cr_4\,O_7$ giebt 2 N u. 4 H_2O u. $Cr_4\,O_3$ oder $Hg_2\,Cr_4\,O_7$ giebt 2 Hg u. 4 O u. $Cr_4\,O_3$; 3. durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumdichromat mit Natriumchlorür; 4. durch Erhitzen von Chromoxychlorid: 2 $Cr_2\,(Cl_2)\,O_2$ geben O u. 4 Cl u. $Cr_4\,O_3$ etc.

* $\frac{Cr_4\,O_3}{3} = \frac{Cr_6'\,O_3}{3} = Cr'_2\,O.$

Eigenschaften. Das nach 1 und 2 erhaltene Oxyd ist ein grünes oder graugrünes Pulver; das nach 3 und 4 erhaltene bildet grauschwarze, halb metallisch glänzende sehr harte Krystalle, welche mit dem Aluminiumoxyd isomorph sind.

Gegen Hydriumsalze verhält sich das Chromoxyd sehr indifferent. Wird es bei Zutritt von Luft mit Natrium- oder Kaliumhydrat geschmolzen, so resultiren daraus die weiter unten näher beschriebenen Chromate. Dieselben Salze werden erhalten, wenn Chromoxyd und Kalium- oder Natriumnitrat zusammengeschmolzen wird. Die Oxydation wird in diesem Fall unter Entwicklung von Nitrogen durch das Oxygen der Nitrate bewirkt. Wird das Chromoxyd mit Kalium-Hydriumsulfat zusammengeschmolzen, so entsteht ein grünes lösliches Salz, welches neben Kalium auch Chrom enthält. (S. weiter unten).

Chromidhydrat: Cr'H,O (?); Chromoxydhydrat: [$Cr_2O_3 + 3\,HO$(?)]. Wird die violette Lösung von Chromidchlorür oder Chromidsulfat in eine wässrige Lösung von Ammoniak gegossen, so entsteht ein grüngrauer Niederschlag von Chromidhydrat. Dieses Hydrat giebt mit dem überschüssigen Ammoniak eine in Wasser mit violettrother Farbe lösliche Verbindung. Wird aus der Lösung das Ammoniak verdunstet, so scheidet sich daraus ein Chromhydrat ab, das jedoch auf den Wassergehalt nicht näher untersucht ist. Wird das Chromidhydrat mit wässrigem Natriumhydrat behandelt, so bildet sich eine in Wasser mit grüner Farbe lösliche Verbindung. Es ist jedoch noch nicht entschieden, ob dieselbe als Analogon des oben beschriebenen Natrium-Aluminidhydrats betrachtet werden darf. Kocht man die grüne Lösung anhaltend, so wird sie farblos und es entsteht ein grüner amorpher Niederschlag, der gewöhnlich Chromoxydhydrat genannt wird. Er ist jedoch mit dem Chromidhydrat nicht identisch; denn dieses giebt mit Hydriumsalzen (in der Kälte behandelt) wieder violette Chromidsalze, während der durch Kochen erhaltene grüne Niederschlag mit Hydriumsalzen in mit grüner Farbe lösliche Verbindungen übergeht. Möglich, dass der durch Kochen erhaltene Niederschlag als eine salzartige Verbindung, vielleicht der Formel: $H_2\,Cr_4\,O_4$ zu betrachten ist.

Wird die grüne Lösung der Chromsalze in wässriges Ammoniak gegossen, so entsteht ein blaugrauer voluminöser Niederschlag. Auch dieser Niederschlag giebt mit Natriumhydrat eine in Wasser mit grüner Farbe lösliche Verbindung. Durch Kochen wird auch diese Lösung farblos und es scheidet sich ein grüner Niederschlag aus, welcher mit dem obigen auf gleiche Weise erhaltenen identisch zu sein scheint. — Der in der grünen Chromsalzlösung durch Ammoniak erhaltene Niederschlag giebt mit kalten und warmen Hydriumsalzen in Wasser mit grüner Farbe lösliche Verbindungen.

Die Ursache der Verschiedenheit der Niederschläge, welche in den violetten und grünen Salzen hervorgebracht werden, ist trotz vielfacher Untersuchungen noch völlig räthselhaft. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse über diese interessanten Verbindungen möchte sich die Verschiedenheit vielleicht noch am besten mit Hülfe der oben beim Verhalten des Silbernitrats zu der durch Kochen veränderten Chromidchlorürlösung gegebenen Auseinandersetzung erklären lassen.

Sowohl der aus den violetten, als aus den grünen Salzen durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wird beim Erhitzen unter Wasserbildung und Hinterlassung von Chromoxyd zersetzt. Dieses Chromoxyd giebt vor dem Glühen, wenn es mit Hydriumsalzen behandelt wird, in Wasser mit grüner Farbe leicht lösliche Verbindungen. Wird es aber bis zu einem gewissen Grad erhitzt, so geht es unter lebhafter Lichtentwicklung in das gegen Hydriumsalz indifferente Oxyd über.

Durch die Eigenschaft der mittels Natriumhydrat erhaltenen löslichen Verbindung des Chroms, durch Kochen zersetzt zu werden, unterscheidet sich dasselbe wesentlich von dem Aluminium. Es beruht daher auch auf diesem Verhalten bei analytischen Untersuchungen eine Methode zur Trennung der beiden Hydrate dieser Metalle.

Chromtrioxyd: Cr_2O_3, Dichromtrioxyd; Chromsäureanhydrid: [$Cr\,O_3$], gewöhnlich nur Chromsäure genannt. — Wird Chromoxyd mit Kaliumnitrat zusammengeschmolzen, so bildet sich unter Entwicklung von Nitrogen Kaliumchromat: $K_2(Cr_2)O_4$, ein Salz, welches wir weiter unten ausführlich besprechen werden. Giesst man die Lösung dieses Salzes in Hydriumsulfat, so schiessen beim Erkalten des Gemenges rothe Krystalle an, welche auf 2 Mgte. Chrom 3 Mgte. Oxygen enthalten. Wir nennen diese Verbindung Chromtrioxyd und bezeichnen sie durch: Cr_2O_3 oder $(Cr_2)O_3$. Ihre atomistische Formel ist: [$Cr\,O_3$]. Die Entstehung der Verbindung ergiebt sich aus folgendem Schema: $K_2(Cr_2)O_4$ u. H_2SO_4 giebt K_2SO_3 u. H_2O u. $(Cr_2)O_3$. Man giesst die Mutterlauge von den Krystallen ab und trocknet sie auf porösem gebrannten Thon.

Am reinsten erhält man das Chromtrioxyd durch Wechselzersetzung von Chromtrifluorid und Wasser. Die Umsetzung ergiebt folgendes Schema: Cr_2F_6 u. 3 H_2O geben 6 H F u. Cr_2O_3. Näheres hierüber unter Chromtrifluorid.

Eigenschaften. Rothe Krystalle, welche beim Erwärmen schwarz werden und bei 190° schmelzen. Bis zu 250° erhitzt, entwickelt sich Oxygen mit Hinterlassung einer Verbindung, welche auf 5 Mgte. Chrom 6 Mgte. Oxygen enthält und daher durch die Formel: Cr_5O_6 bezeichnet werden könnte. (Wir werden weiter unten auf diese Verbindung zurückkommen). Wird die Hitze bis zum Glühen gesteigert, so entweicht noch mehr Oxygen und es hinterbleibt grünes Chromoxyd: 2 Cr_2O_3 geben 3 O u. Cr_4O_3.

In Wasser ist das Chromtrioxyd sehr leicht und zwar mit brauner Farbe löslich, ohne sich mit dem Wasser, wie es scheint, chemisch zu vereinigen. Bei grosser Verdünnung ist die Lösung gelb.* Der Luft ausgesetzt, zerfliesst das Chromtrioxyd zu einer braunen Flüssigkeit. Die Lösung besitzt einen herben schrumpfenden Geschmack.

Das Chromtrioxyd giebt sowohl in fester Form als in wässriger Lösung an oxydirbare Körper einen Theil des Oxygens sehr leicht ab.

Wird z. B. das Chromtrioxyd mit Alkohol betröpfelt, so ist die Oxydation so heftig, dass sich der Alkohol entzündet. Leitet man einen Strom trocknes

* Vielleicht ist die gelbe Flüssigkeit als eine Lösung von Hydriumchromat zu betrachten.

Ammoniakgas auf das Oxyd, so ist die Reaction so energisch, dass lebhaftes Erglühen eintritt. Es bildet sich Wasser und Nitrogengas mit Hinterlassung von Chromoxyd, welches durch eine besonders schöne grüne Färbung ausgezeichnet ist. — Mit Hydriumchlorürlösung giebt es unter Chlorentwicklung grünes Chromchlorid: 2 Cr_2O_3 u. 12 H Cl geb. 6 H_2O u. Cr_4Cl_6. Mit Hydriumsulfat erwärmt geht es unter Oxygenentwicklung in grünes Chromidsulfat (?) über: 2 Cr_2O_3 u. 3 H_2SO_4 geben 3 H_2O u. 3 O u. 3 Cr'_2SO_4. Ferner wird es durch Schwefeldioxyd, Hydriumsulfür, so wie durch alle organischen Stoffe zu Chromoxyd desoxydirt.

Das Chromtrioxyd ist eines der energischsten Oxydationsmittel und findet in dieser Eigenschaft sehr häufig in den Laboratorien Anwendung.

Mit Oxüren bildet das Chromtrioxyd Salze, denen die generelle Formel: $Me_2(Cr_2)O_4$ entspricht, und die Chromate genannt werden. (Näheres siehe weiter unten).

Chromidchromat: $Cr'_2(Cr_2)O_4$; chromsaures Chromoxyd: [Cr_2O_3, 3 CrO_3]. Es wurde oben erwähnt, dass, wenn Chromtrioxyd bis zu 250^0 erwärmt wird unter Oxygenentwicklung ein Oxyd zurückbleibt, welches auf 5 Mgte. Chrom 6 Mgte. Oxygen enthält. Multipliciren wir die Formel: Cr_5O_6 mit 2, so geht sie in: $Cr_{10}O_{12}$ über. Werden in diese Formel statt 4 Mgte. Chrom 6 kleine Aequivalente desselben eingeführt, so wird die Formel durch 3 theilbar und geht in: $Cr'_2(Cr_2)O_4$ über. Nach dieser Formel nennen wir die Verbindung Chromidchromat. Die atomistische Formel ist: [Cr_2O_3, 3 CrO_3].

Aehnliche Verbindungen entstehen, wenn Chromidoxür und Chromtrioxyd unter gewissen Umständen auf einander einwirken. Sämmtliche hierher gehörige Verbindungen gehen bei starkem Erhitzen in Chromoxyd über.

Ausserdem ist noch die Existenz eines Oxyds, welches auf 1 Mgt. Chrom 1 Mgt. Oxygen enthält, wahrscheinlich gemacht. Wir müssten die Verbindung Chrommonoxyd nennen und durch: Cr O bezeichnen.

Chromtrifluorid: $Cr_2(F_2)_3$ oder Cr_2F_6; Dreifachfluor-Chrom: [CrF_3]. Wird ein Gemenge von Calciumfluorür und Kaliumdichromat: $K_2Cr_4O_7$ mit Hydriumsulfat übergossen, so entweicht ein gelbrother Dampf, welcher sich durch Abkühlen zu einer gelbrothen Flüssigkeit verdichtet. Diese Flüssigkeit enthält auf 1 Mgt. Chrom 3 Mgte. Fluor und setzt sich mit Wasser geradeauf in Hydriumfluorür und Chromtrioxyd um: 2 Cr F_3 u. 3 H_2O geb. 6 H F u. Cr_2O_3. Wir betrachten daher diese Verbindung als Analogon des Chromtrioxyds, so dass in ihr die drei Mgte. des diodigen Oxygens durch 6 Mgte. des monodigen Fluors vertreten wären, und geben ihr die Formel: $Cr_2(F_2)_3$. Die Dichte des Gases, welche als Bestätigung dieser Formel dienen könnte, ist noch nicht bestimmt: allein wir werden unten eine Verbindung, das Chromoxychlorid, kennen lernen, welchem nach seiner Gasdichte nothwendig die Formel: $Cr_2(Cl_2)O_2$ beigelegt werden muss. Wir sind nach den Eigenschaften dieser Verbindungen berechtigt, in dem Chromtrifluorid dieselbe Condensation vorauszusetzen, und finden eben darin eine Rechtfertigung für die Verdopplung der Formel: Cr F_3.

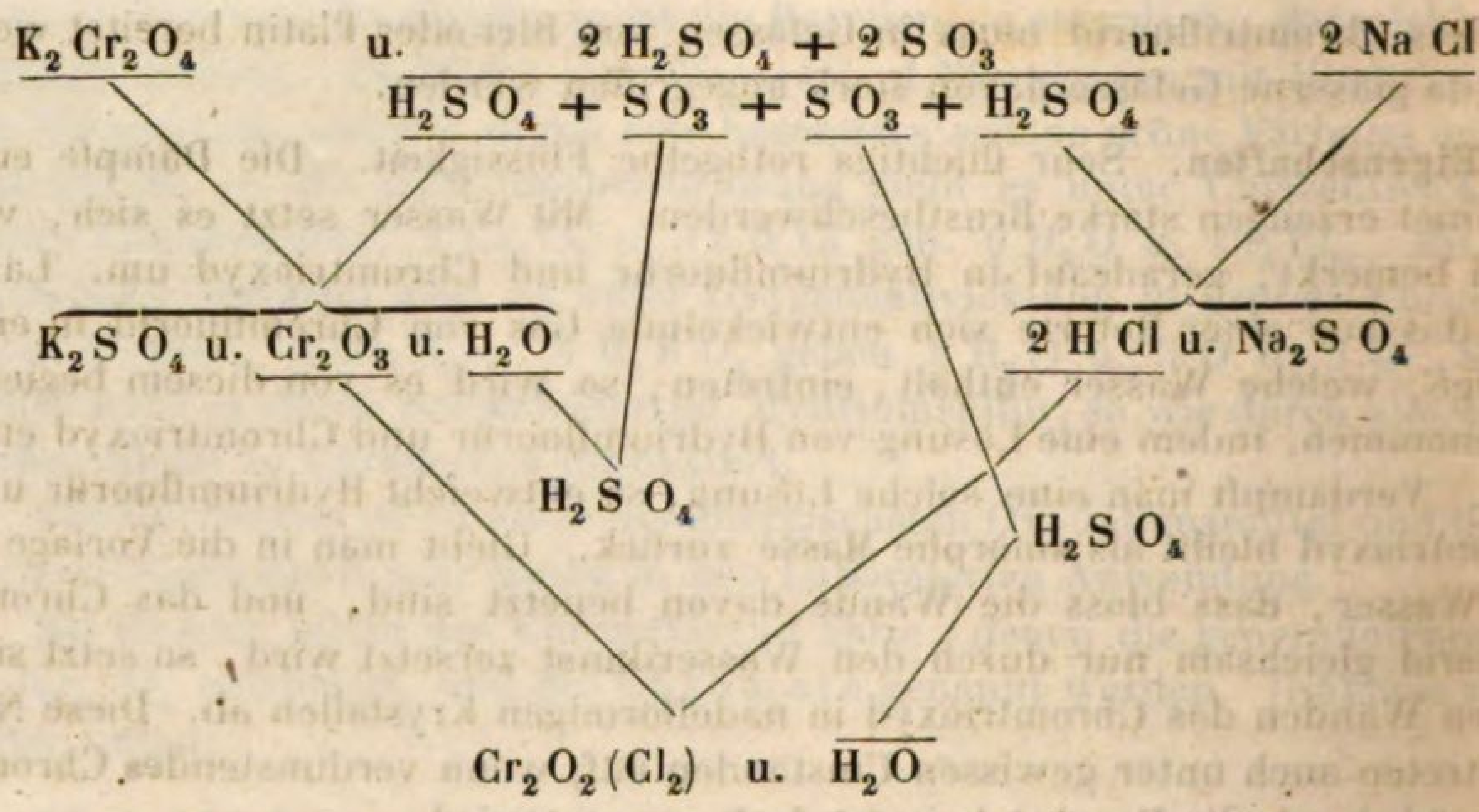
Das Chromtrifluorid muss in Gefässen von Blei oder Platin bereitet werden, da gläserne Gefässe davon stark angegriffen werden.

Eigenschaften. Sehr flüchtige rothgelbe Flüssigkeit. Die Dämpfe eingeathmet erzeugen starke Brustbeschwerden. Mit Wasser setzt es sich, wie schon bemerkt, geradeauf in Hydriumfluorür und Chromtrioxyd um. Lässt man das aus einer Retorte sich entwickelnde Gas von Chromfluorid in eine Vorlage, welche Wasser enthält, eintreten, so wird es von diesem begierig aufgenommen, indem eine Lösung von Hydriumfluorür und Chromtrioxyd entsteht. Verdampft man eine solche Lösung, so entweicht Hydriumfluorür und Chromtrioxyd bleibt als amorphe Masse zurück. Giebt man in die Vorlage so viel Wasser, dass bloss die Wände davon benetzt sind, und das Chromtrifluorid gleichsam nur durch den Wasserdunst zersetzt wird, so setzt sich an den Wänden das Chromtrioxyd in nadelförmigen Krystallen ab. Diese Nadeln treten auch unter gewissen Umständen auf, wenn verdunstendes Chromtrifluorid durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird.

Mit den Fluorüren bildet das Chromtrifluorid jedenfalls Verbindungen, welchen die generelle Formel: $Me_2Cr_2(F_2)_4$ entspricht. Diese Salze scheinen noch nicht dargestellt zu sein. Nur eine Verbindung, welche hierher gehören möchte, wird unter dem Namen Anderthalbfluorchromkalium als ein grünes in Wasser schwer lösliches Pulver beschrieben. Vielleicht entspricht ihm die Formel: $K_2Cr_2(F_2)_4$.

Chromoxychlorid: $Cr_2O_2(Cl_2)$. Diese Verbindung wird von den Anhängern der Binärtheorie chromsaures Chromsuperchlorid, Chrom-Biaci-Chlorid oder Chrom-Biaci-Superchlorid genannt und durch: $[Cr_2Cl_3 + 2\, Cr\, O_3]$ bezeichnet. — Uebergiesst man ein Gemenge von Kaliumchromat: $K_2Cr_2O_4$ und Natriumchlorür in einer mit stark abgekühlter Vorlage versehenen Retorte mit schwefeltrioxydhaltigem Hydriumsulfat*, so entwickeln sich unter stürmischer Reaction tief gelbrothe Dämpfe, welche sich in der Vorlage zu einer blutrothen Flüssigkeit condensiren. Diese Verbindung enthält auf 1 Mgt. Chrom 1 Mgt. Oxygen und 1 Mgt. Chlor, und ihre Zusammensetzung könnte daher durch die Formel: $Cr\,O\,Cl$ gegeben werden. Weiter unten werden wir die Gründe erörtern, weshalb wir diese Formel verdoppeln, und die Verbindung durch: $Cr_2O_2(Cl_2)$ bezeichnen. Ihre Entstehung erklärt sich aus folgendem Schema, nach welchem wir uns vorstellen, dass auf 1 Mgt. Kaliumchromat und 2 Mgte. Natriumchlorür 2 Mgte. Hydriumsulfat einwirken, wodurch 1 Mgt. Kaliumsulfat, 1 Mgt. Natriumsulfat, 1 Mgt. Chromtrioxyd, 2 Mgte. Hydriumchlorür und 1 Mgt. Wasser gebildet wird. Das Chromtrioxyd und Hydriumchlorür treten aber nicht als solche auf, sondern wirken sogleich aufeinander ein, indem sich die 2 Mgte. Hydrium des Hydriumchlorürs mit 1 Mgt. Oxygen des Trioxyds zu Wasser vereinigen und die 2 Mgte. Chlor, an die Stelle des Oxygens treten, woraus das Chromoxychlorid hervorgeht, und die 2 Mgte. Wasser werden von dem Schwefeltrioxyd, mit welchem sie sich zu Hydriumsulfat vereinigen, zurück gehalten:

* Eignet sich sehr gut zu einem Vorlesungsversuch.



Eigenschaften. Das Chromoxychlorid ist ein dünnflüssiges blutrothes Liquidum von 1,71 specifischem Gewicht. Bei 118⁰ beginnt es zu sieden und verwandelt sich in ein braunrothes Gas. Die Dichte des Gases ist 77,7. Durch den Versuch wurde sie als 79,2 (auf Luft = 1 bezogen als 5,48) gefunden. — Würden wir dem Chromoxychlorid die Formel: Cr O Cl beilegen, so entspräche ihr Mischungsgewicht: 77,7, unserer Regel zuwider, 1 Volumen Gas. Um das Verhältniss vom Mischungsgewicht zur Dichte mit unserer Regel in Uebereinstimmung zu bringen, müssen wir daher die Formel verdoppeln, wodurch sie in $Cr_2 O_2 (Cl)_2$ = 155,4 übergeht und das Mischungsgewicht der Verbindung 2 Volumen des Gases entspricht. Ueberdiess werden wir bei der Betrachtung der Chromate auf Verbindungen stossen, welche die Formel: $Cr_2 O_2 (Cl_2)$ noch in anderer Weise rechtfertigen.

Das Chromoxychlorid wirkt auf alle Körper, welche sich mit Oxygen oder Chlor vereinigen können, äusserst heftig ein. Hydriumsulfür und Hydriumnitrür zum Beispiel werden dadurch unter Feuererscheinung zersetzt. Mit Phosphor verpufft es, Schwefel, Alkohol und Terpentinöl können dadurch entflammt werden. — In Wasser sinkt das Chromoxychlorid wie eine schwere ölige Flüssigkeit unter, aber bald tritt eine sehr heftige Reaction ein, indem 1 Mgt. Chromoxychlorid mit 1 Mgt. Wasser in Wechselwirkung tritt, und sich in Chromtrioxyd und Hydriumchlorür umsetzen: $Cr_2 O_2 (Cl_2)$ u. H_2O giebt $Cr_2 O_3$ u. 2 H Cl.

Mit Kaliumchromat vereinigt es sich direct zu einem höchst interessanten Salz, welchem die Formel: $K_2 Cr_4 O_6 (Cl_2)$ entspricht (siehe weiter unten).

Leitet man den Dampf des Oxychlorids durch eine stark glühende Röhre, so spaltet es sich in Oxygen, Chlor und Chromoxyd, welches letztere sich an der Wandung der Röhre in Krystallen ansetzt.

Magnetisches Chromoxyd. Leitet man den Dampf des Chromoxychlorids langsam durch eine nicht ganz bis zum Glühen erhitzte Röhre, so wird ebenfalls Oxygen und Chlor frei, und an der Wandung der Röhre setzt sich ein Oxyd an, welches auf 10 Mgte. Chrom 9 Mgte. Oxygen enthält. — Ausser-

dem wurde dieses Oxyd, obwohl nicht in Krystallen, durch vorsichtiges Erhitzen von Chromtrioxyd erhalten.

Stellt man das Oxyd durch Erhitzen des Chromoxychlorids dar, so bildet es stark metallisch glänzende Krystallkrusten, die sich von der Glaswandung leicht ablösen lassen. Obgleich die Krystalle äusserst scharfe Kanten zeigen, so war es — ihrer starken Verwachsung wegen — doch noch nicht möglich, ihre Form mit Sicherheit zu bestimmen; unter dem Mikroskop zeigen sie die Form einer Säule mit rhombischer Basis.

Werden die Krystalle stärker erhitzt, so hinterlassen sie endlich unter Entwicklung von Oxygen reines grünes Chromoxyd: $Cr_4 O_3$. — Das Pulver der Krystalle ist schwarz und verhält sich gegen Hydriumsalze, sogar gegen ein Gemenge von Hydriumfluorür und Hydriumnitrat, ganz indifferent.

Die merkwürdigste Eigenschaft dieses Oxyds ist, dass es vom Magnet sehr energisch angezogen wird, welche Eigenschaft bis in die allerneueste Zeit nur von zwei chemischen Verbindungen bekannt war, dem Magneteisenstein und dem Magnetkies. — Der Magneteisenstein enthält auf 1 Mgt. Eisen $\frac{2}{3}$ Mgte. Oxygen, also weniger Oxygen als das Eisenoxyd: $F_4 O_3$ oder $Fe'_2 O$. Die Polarformel des Magneteisens ist: $Fe_{1/2} Fe'_{2/3}$, O, seine atomistische Formel: [$Fe_2 O_3$, $Fe O$]. Der Magnetkies enthält auf 1 Mgt. Eisen $\frac{4}{7}$ Mgt. Schwefel, also ebenfalls weniger Schwefel als das Eisensulfid: $Fe_4 S_3$ oder $Fe'_2 S$. Wir geben ihm die Polarformel: $Fe_{1/4} Fe'_{3/4}$, S; seine atomistische Formel ist: [$Fe_2 S_3$, $5 Fe S$]. — Mit keiner dieser Formeln ist die Zusammensetzung des magnetischen Chromoxyds in Uebereinstimmung zu bringen, was schon allein daraus hervorgeht, dass dieses Oxyd mehr Oxygen enthält als das dem Eisenoxyd und Eisensulfid entsprechende Chromoxyd, und diese Abweichung in der Zusammensetzung, von dem ihm in magnetischer Beziehung ähnlichen Eisenoxyd und Eisensulfid muss in höchstem Grade überraschen.

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung des magnetischen Chromoxyd: $Cr_{10} O_9$ mit dem Seite 488 besprochenen durch Erhitzen des Chromtrioxyds bis auf 250° erhaltenen Oxyde: $Cr_{10} O_{12}$, so zeigt sich, dass ersteres nur 3 Mgte. Oxygen weniger enthält, als letzteres. Indem wir in die Formel: $Cr_{10} O_{12}$ einen Theil des Chroms mit dem kleinen Aequivalent einführten, gelangten wir zu der Formel: $Cr'_2 (Cr_2) O_4$, wonach wir jenes Oxyd als ein Salz betrachteten und Chromidchromat nannten. Führen wir nun auch in die Formel des magnetischen Chromoxyds: $Cr_{10} O_9$ für 4 Mgte. Chrom das kleine Aequivalent ein ($4\, Cr = Cr'_6$), so geht sie in $Cr'_6 Cr_6 O_9$ über und wird durch 3 theilbar: $\frac{Cr'_6 Cr_6 O_9}{3} = Cr'_2 (Cr_2) O_3$. Die Verbindung wäre demnach als ein Chromsalz aufzufassen, welches sich zu dem Chromidchromat genau so verhält, wie die Sulfite zu den Sulfaten: $Me_2 S O_3 \doteqdot Me_2 S O_4$; $Cr'_2 (Cr_2) O_3 \doteqdot Cr'_2 (Cr_2) O_4$. — Nach dieser Auffassung müsste das magnetische Chromoxyd consequenter Weise Chromidchromit genannt werden.

Berücksichtigen wir nun noch, dass beide Oxyde durch Erhitzen des Chromdioxyds erhalten werden können, dass aber das Chromidchromat bei 250°, das Chromidchromit aber erst bei einer der Glühhitze nahen Temperatur auftritt, wobei also reichlichere Oxygenentwicklung statt haben muss, so

erscheint diese Auffassung in hohem Grade gerechtfertigt. Die atomistische oder Binär-Formel des magnetischen Oxyds ist: [$2\ Cr_2O_3$, $Cr\ O_3$].

β. Mit Schwefel.

Versetzt man die Lösung von Chromchlorür mit der Lösung eines Sulfhydrats, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Chromsulfür oder Chromsulfhydrat besteht. (Durch diese Eigenschaft bildet das Chrom den Uebergang von der Aluminiumgruppe zur Eisengruppe).

Das **Chromsulfid:** Cr_4S_3 oder Chromidsulfür: $Cr'S$ kann auf verschiedene Weise erhalten werden. 1. durch Behandlung von Chromchlorid mit Hydriumsulfür in der Hitze; 2. durch Erhitzen von Chromoxyd in Carbondisulfidgas; 3. durch Schmelzen von Chromoxyd mit Natriumtetrasulfosulfat. — Das Chromsulfid ist eisengrau, halbmetallisch glänzend, amorph oder krystallinisch. Die Verbindung ist durch grosse Indifferenz gegen andere Stoffe ausgezeichnet. Mit Wassergas setzt es sich erst in der Rothgluth in Hydriumsulfür und Chromoxyd um. (Wesentlicher Unterschied vom Aluminiumsulfid). Von Chlor wird es in der Kälte nur unvollkommen zersetzt. Mit Kaliumnitrat geschmolzen, giebt es Kaliumsulfat und Kaliumchromat.

c. Chrom und die elektronegativen Triode.

Dichromnitrür: Cr_2N. Wird über erhitztes Chromchlorid Ammoniak geleitet, so entsteht unter Entweichen von Hydriumchlorür eine schwarze amorphe Verbindung, welche auf 2 Mgte. Chrom 1 Mgt. Nitrogen enthält, und die wir daher Dichromnitrür oder kurz bloss Chromnitrür nennen. — Die Verbindung ist im Allgemeinen durch grosse Indifferenz ausgezeichnet. Beim Glühen an der Luft oder in Oxygen verbrennt es unter Feuererscheinung und Entwicklung von Oxygen zu Chromoxyd. Von Hydriumsalzen und von Kaliumhydrat wird es nicht angegriffen.

Chromphosphür: Cr_2P. Entsteht, wenn Hydriumphosphür in der Glühhitze auf Chromchlorid einwirkt. Es ist ein schwarzer amorpher Körper.

Angaben über das Verhalten des Chroms zum Arsen und Antimon fehlen.

a. Monodiodsalze.

Die hierher gehörigen Salze sind in Wasser löslich, leicht zersetzbar, und werden durch Behandlung von Chromidhydrat mit den entsprechenden Hydriumsalzen erhalten. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse in Betreff dieser Salze bieten sie weder theoretisches noch praktisches Interesse dar.

b. Didiodsalze.

Mit Schwefel.

Chromidsulfat: $Cr'_2SO_4 + 5\ H_2O$; schwefelsaures Chromoxyd: [Cr_2O_3, $3\ S\ O_3 + 15\ H\ O$]. Am bequemsten erhält man das violette Chromidsulfat, wenn man eine Lösung von Chromidnitrat mit Hydriumsulfat versetzt, und darauf so viel Weingeist zufügt, bis sich das Sulfat in Krystallen ausscheidet. — Ausserdem kann man das normale Salz noch dadurch erhal-

ten, dass man zu einem Gemische von Chromtrioxyd und Hydriumsulfat nach und nach Alkohol fliessen lässt oder noch besser, indem man Aetherdämpfe auf jenes Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt; denn unter diesen Umständen findet die Reduction des Chromtrioxyds ohne Erwärmung statt.

Unter gewissen Verhältnissen wird das Salz in schönen blauen Oktaëdern erhalten, welche bei 100° schmelzen und unter Wasserabgabe in eine amorphe grüne Masse übergehen, deren Zusammensetzung man durch die Formel: $Cr'_2 S O_4 + 2 H_2O$ geben könnte; allein wir werden sogleich sehen, dass das Salz beim Erwärmen nicht einfach Wasser abgiebt, sondern noch eine anderweitige Veränderung erleidet.

Wird die grüne Masse noch weiter erhitzt, so verwandelt sich die Farbe ins Pfirsichblüthrothe, und ihre Zusammensetzung könnte durch die Formel: Cr'_2SO_4 gegeben werden. Dieser Rückstand zeichnet sich durch grosse Indifferenz aus. In Wasser ist er völlig unlöslich und wird durch Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat nur schwierig angegriffen. Die Verbindung ist jedenfalls als Analogon des sublimirten Chromchlorids: $Cr_4(Cl_2)_3$ und somit auch des Chromoxyds: $Cr_4 O_3$ zu betrachten. Wir geben ihr daher die Formel: $Cr_4 (S O_4)_3$, in welcher die 3 Mgte. Schwefeltetroxyd dieselbe Function hätten, wie die 3 Mgte. Oxygen im Oxyd oder die 6 Mgte. Chlor im Chlorid. (Es ist noch nicht untersucht, ob sich die in Frage stehende Verbindung gegen reducirende Substanzen eben so verhält, wie das sublimirte Chlorid).

Wie die wässrige Lösung des violetten Chromidchlorürs, so wird auch die wässrige Lösung des Chromidsulfats durch Erwärmen verändert, und die violette Farbe geht auch hier in eine grüne über. Versetzt man die violette Lösung mit Bariumchlorür, so findet vollständige Umsetzung statt, indem unlösliches Bariumsulfat und leichtlösliches Chromidchlorür entsteht: $Cr'_2 S O_4$ u. $2 Ba Cl$ geb. $Ba_2 S O_4$ u. $2 Cr' Cl$. — Wird aber die ins Grüne veränderte Lösung des Chromidsulfats mit Bariumchlorür versetzt, so ist die Umsetzung nur unvollständig; es entsteht zwar auch hier ein Niederschlag von Bariumsulfat, aber in der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen, oder schneller beim Erwärmen, von Neuem Bariumsulfat aus. — Ein ähnliches Verhalten zeigt die ins Grüne veränderte Lösung von Chromidchlorür gegen Silbernitrat (s. S. 482) und wir stellten dort die Vermuthung auf, dass in der Lösung ein Hydriumchromat enthalten sein möchte, welchem vielleicht die Formel: $C_2, Cr_4 (Cl_2)_3 O$ entsprechen könnte. — Diese Vermuthung lässt sich auch auf das ins Grüne veränderte Chromidsulfat übertragen, und wir würden demnach in der Lösung ein Hydriumchromat anzunehmen haben, in welchem 3 Mgte. Schwefeltetroxyd die Function von 3 Mgtn. Oxygen hätten: $H_2, Cr_4 (S O_4)_3 O$. — Das Verhalten der grünen Lösung gegen Bariumchlorür würde sich dann durch folgendes Schema geben lassen: $H_2, Cr_4 (S O_4)_3 O$ u. $4 Ba Cl$ geb. $2 Ba_2 S O_4$ u. $H_2, Cr_4 (S O_4) (Cl_2)_2 O$. Erst bei längerem Stehen oder Erwärmen würde dann bei überschüssigem Bariumchlorür ein drittes Mgt. Bariumsulfat erzeugt und die Verbindung: $H_2, Cr_4 (S O_4) (Cl_2)_2 O$ ginge in das gewöhnliche Hydriumchromooxychlorid über: $H_2, Cr_4 (S O_4) (Cl_2)_2 O$ u. $Ba Cl$ geb. $Ba_2 S O_4$ u. $H_2 Cr_4 (Cl_2)_3 O$.

Die grüne Lösung wird am einfachsten durch Behandeln von Chromidhydrat mittels Hydriumsulfat erhalten. Beim langen Stehen (nach Wochen) wird die grüne Lösung wieder blau und giebt zur Krystallisation gebracht das normale Chromidsulfat: $Cr'_2 S O_4 + 5 H_2 O$.

Kalium-Chromidsulfat: $K_{1/2} Cr'_{3/2}, S O_4 + 6 H_2 O$; Chromalaun: [$KO, SO_3 + Cr_2 O_3, 3 SO_3 + 24 HO$]. Das Chromidsulfat bildet mit mehreren Sulfaten die den gewöhnlichen Alaunen entsprechenden Chromalaune. Das Kalium-Chromidsulfat wird erhalten, wenn eine mit Hydriumsulfat versetzte Lösung von Kaliumchromat bei gelinder Wärme mit reducirenden Substanzen behandelt wird. Die Lösung wird tief grünlich violett und giebt beim Krystallisiren tief violette Oktaëder, welche 6 Mgte. Wasser enthalten: $K_{1/2} Cr'_{3/2} S O_4 + 6 H_2 O$. Die Krystalle lösen sich mit violetter Farbe in Wasser, wird aber die Lösung bis 80° erwärmt, so geht ihre Farbe in Grün über. Die so veränderte Lösung hat die Fähigkeit zu krystallisiren verloren und hinterlässt beim Verdunsten eine amorphe grüne, in Wasser wieder sehr leicht lösliche Masse. Wir könnten diese Verbindung nach unserer obigen Betrachtung über die veränderte Lösung des Chromidsulfats als ein chromatähnliches Salz bebetrachten, in welcher das Oxygen durch Schwefeltetroxyd ersetzt wäre: $K_2, Cr_4 (S O_4)_4$. — Beim langen Stehen der Lösung geht die grüne Verbindung nach und nach wieder in das normale violette krystallisirbare Kalium-Chromidsulfat über.

Dem Kalium-Chromidsulfat ganz ähnlich ist das Natrium-Chromidsulfat: $Na_{1/2} Cr'_{3/2} S O_4 + 6 H_2 O$ und Ammonium-Chromidsulfat: $(H_4 N)_{1/2} Cr''_{3/2} S O_4 + 6 H_2 O$.

Bringt man einen Krystall von Kalium-Aluminidsulfat in eine concentrirte Lösung von Kalium-Chromidsulfat, so wächst er darin weiter, so dass also der Kern des Krystalls aluminiumhaltig ist, der Mantel dagegen aus Chromalaun besteht, und brächte man nun einen solchen Krystall in eine Lösung von Ammonium-Aluminidsulfat, oder Ammonium-Chromidsulfat, so würde er sich mit einem zweiten Mantel dieses Sulfats umgeben. — Vermengt man die Lösungen der verschiedenen Alaune, z. B. Kalium-Aluminidsulfat, Kalium-Chromidsulfat und Ammonium-Aluminidsulfat, so schiessen daraus Oktaëder an, denen die Formel: $((H_4 N)_n K_{1-n})_{1/2} (Al'_q Cr'_{1-q})_{3/2}, S O_4 + 6 H_2 O$ entspricht, worin nur verlangt wird, dass n und $q < 1$ ist. Wir haben hier einen in die Augen springenden Fall, von der Isomorphie des Kaliums und Ammoniums, sowie von der des Aluminiums und Chroms.*

Chromidsulfit: Wird Chromidhydrat mit wässrigem Schwefeldioxyd behandelt, so entsteht die Lösung dieses Salzes. Sie wird beim Kochen zersetzt, indem sich ein grüner Niederschlag ausscheidet, der gewöhnlich für ein basisches Salz genommen wird.

Mit Carbon.

Wird die Lösung eines Chromidsalzes mit der Lösung eines Carbonats versetzt, so entsteht unter Entwicklung von Carbondioxyd eine amorpher

* Vergleiche Einleitung Seite 21.

Niederschlag, welchem die Formel: $Cr_2' C O_3 + 4 Cr' H O + 2 H_2O$ oder $Cr_2' C O_3 + 6 (Cr'_{1/3} H_{2/3})_2 O$ beigelegt werden kann, also ein sogenanntes basisches Carbonat. Die atomistische Formel des Niederschlags ist: $[Cr_2 O_3, C O_2 + 4 H O]$.

Aus den ins Grüne veränderten Salzen wird ein carbondioxydfreier Niederschlag abgeschieden: $H_2 Cr_4 O_4$ (?).

Mit Silicium.

Werden Lösungen von Chromidsalzen mit der Lösung eines Silicats versetzt, so scheidet sich unlösliches Chromidsilicat als amorpher Niederschlag aus. Die Chromsilicate schmelzen zu grünen Gläsern. Viele in der Natur vorkommende Silicate enthalten Chrom als Bestandtheil, und sind dann in der Regel durch eine grüne Farbe charakterisirt.

Auf der Eigenschaft des Chromoxyds mit Siliciumdioxyd und Silicaten zusammengeschmolzen farbige Gläser zu erzeugen, beruht die wichtige Anwendung dieses Oxyds in der Glas- und Porzellanmalerei.

c. Tridiodsalze.

Chromidnitrat: $Cr'_2 N O_3 + 6 H_2 O$; salpetersaures Chromoxyd: $[Cr_2 O_3, 3 N O_5 + 18 H O]$. — Entsteht durch Behandeln von Chromidhydrat mit Hydriumnitrat. Die, wenn Hitze angewandt war, anfangs grüne Lösung geht sehr schnell in violett über. Aus der Lösung können Krystalle mit 6 Mischungsgewichten Wasser erhalten werden. — Da dieses Salz so leicht entsteht, eignet es sich auch am besten zur Darstellung des normalen Chromidsulfats (siehe oben).

Chromphosphate.

Trichromidphosphat: $Cr'_3 P O_4 + 6 H_2 O$. Es entsteht als krystallinischer dunkelvioletter Niederschlag, wenn die Lösung eines Chromidsalzes mit Natriumphosphat versetzt wird.

Tetrachromidphosphat: $Cr'_4 P O_7$. Es wird als amorpher Niederschlag erhalten.

Wird Chromoxyd oder irgend eine andere Chromverbindung mit Dinatrium-Hydriumphosphat, oder noch besser mit Natrium-Ammonium-Hydriumphosphat (Phosphorsalz) zusammengeschmolzen, so entstehen, indem Chrom an die Stelle des Hydriums und Ammoniums tritt, grüne Gläser. Auf dieses Verhalten gründet sich eine Erkennung des Chroms bei analytischen Untersuchungen.

Chromidarsenat. — Kaliumarsenatlösung bewirkt in Chromidsalzen einen apfelgrünen Niederschlag. Weitere Angaben über die hierher gehörigen Salze fehlen.

Chromidborate. Auch diese Verbindungen sind nur sehr wenig untersucht. Sie werden im Allgemeinen als in Wasser unlösliche amorphe Niederschläge durch Wechselzersetzung von löslichen Boraten mit löslichen Chromidsalzen erhalten.

Werden Chromverbindungen mit den Boraten der Natriumgruppe zusammengeschmolzen, so entstehen grüne Gläser. Auch dieses Verhalten dient als Nachweis des Chroms bei analytischen Untersuchungen.

Chromate.

Diese Verbindungen entstehen entweder durch Schmelzen von Chromoxyd oder Chromsalzen mit gewissen Nitraten, oder durch Glühen von mit den Oxüren der elektropositiven Metalle gemengten Chromsalzen bei Luftzutritt. Ausserdem können sie noch erhalten werden durch directe Vereinigung der betreffenden Oxüre mit Chromtrioxyd. — Die auf die letzte Weise entstandenen Verbindungen enthalten entweder auf 1 Mgt. Oxür 1 Mgt. Chromtrioxyd oder auf 1 Mgt. Oxür 2 Mgte. Chromtrioxyd.

Diejenigen Chromate, welche als aus der Vereinigung von 1 Mgt. Oxür und 1 Mgt. Chromtrioxyd hervorgegangen gedacht werden können, bezeichnen wir durch die generelle Formel: $Me_2 Cr_2 O_4$ und nennen sie kurzweg Chromate. Die Formel: $Me_2 Cr_2 O_4$ ist durch 2 theilbar, und die Zusammensetzung dieser Salze könnte daher ebensogut durch die Formel: $Me\,Cr\,O_2$ gegeben werden, wodurch sie mit den Boraten: $Me\,B\,O_2$ in Uebereinstimmung kämen. Allein wir werden weiter unten sehen, dass viele der in Wasser löslichen Chromate mit den Sulfaten: $Me_2 S\,O_4$ nach allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren können, und auch für sich in derselben Krystallform wie die entsprechenden Sulfate auftreten, also mit diesen isomorph sind. Ausserdem werden wir eine Reihe von Chromaten kennen lernen, aus welchen die diodige Natur dieser Salze hervorgeht, indem sich ihre Zusammensetzung am einfachsten durch die generelle Formel: $Me\,Me', Cr_2 O_4$ geben lässt. Dies sind die Gründe, weshalb wir für diese Salze die Formel: $Me_2 Cr_2 O_4$ der einfachern: $Me\,Cr\,O_2$ vorziehen, und denselben somit einen diodigen Charakter beilegen.

Diejenigen Chromate, welche als durch die Vereinigung von 1 Mgt. Oxür mit 2 Mgtn. Chromtrioxyd entstanden gedacht werden können, bezeichnen wir durch die generelle Formel: $M_2 Cr_4 O_7$; ($Me_2 O + 2\,Cr_2 O_3 = Me_2 Cr_2 O_4 + Cr_2 O_3 = Me_2 Cr_4 O_7$). Wir nennen diese Salze zum Unterschied von den vorigen Dichromate.*

Die Dichromate zeigen in ihrer Formel so wie in ihrem chemischen Verhalten vollkommene Analogie mit den Diboraten, so dass sich das Chrom in dieser Beziehung wie das triodige Boron verhält. Dass die Borate mit Krystallwasser krystallisiren und die Chromate ohne solches, kann nicht in Betracht kommen, denn auch das Kaliumsulfat krystallisirt ohne Wasser, während das Natriumsulfat mit Wasser krystallisirt. Auf der andern Seite wird sich zeigen, dass die Borate: $Me\,B\,O_2$ unter gewissen Umständen wie die

* Das »Di« ist in diesem Falle nicht auf die in dem Salz enthaltene Anzahl von Mischungsgewichten Metall zu beziehen, wie diess in ähnlicher Weise bei den Triphosphaten der Fall ist, sondern ähnlich wie bei den Diboraten auf die Menge des Chroms oder Chromtrioxyds. Diese Doppelsinnigkeit des »Di« ist nicht ohne Unbequemlichkeit, und es wäre eine bessere Nomenclatur jedenfalls sehr zu wünschen; aber immerhin möchten die Namen Diborat, Dichromat, bis eine bessere Bezeichnung festgesetzt ist, den völlig widersinnigen Namen »saures Borat« und »saures Chromat« vorzuziehen sein.

Chromate als diodig zu betrachten sind; denn in einigen Silicaten, z. B. dem Turmalin, welche entschieden als diodige Salze zu betrachten sind, tritt Boron, in derselben Weise wie das Chrom in den Sulfaten, in derselben Function wie das Silicium auf. Es wurde oben hervorgehoben, dass sich das triodige Boron durch seine physikalischen Eigenschaften an das diodige Silicium und Carbon anschliesst, durch das Vorkommen des Borons in der Function von Silicium tritt uns nun dieser Zusammenhang auch in chemischer Beziehung vor Augen.

Binärformeln der Chromate: Man nimmt an, dass in den Chromaten: $Me_2 Cr_2 O_3$ an 1 Atom Oxür ein Atom Chromsäureanhydrid angelagert ist, giebt ihnen die Binärformel: [*Me O*, *Cr* O_3] und nennt sie neutrale chromsaure Salze. In Betreff der Dichromate: $Me_2 Cr_4 O_7$ dagegen nimmt man an, dass an 1 Atom Oxür 2 Atome Chromsäureanhydrid angelagert seien, giebt ihnen die Binärformel: [*Me O*, 2 *Cr* O_3] und nennt sie saure chromsaure Salze. Abgesehen davon, dass diese Salze weder sauer schmecken noch Lackmus röthen, haben dieselben auch weder in ihrer Zusammensetzung noch in ihren Eigenschaften das Geringste mit den sauren Salzen gemein. Die atomistische Formel des sauern schwefelsauren Kalis zum Beispiel ist: [*K O*, 2 *S* O_3 + *H O*] oder [*K O*, *S* O_3 + *H O*, *S* O_3], während die des sogenannten sauern chromsauern Kalis [*K O*, 2 *Cr* O_3] oder [*K O*, *Cr* O_3 + *Cr* O_3] ist. Es fehlt also in diesem Salz, wie in allen Dichromaten, das Mischungsgewicht Wasser, welches für den Charakter der eigentlich sauern Salze ganz unumgänglich nothwendig ist.

Die Dichromate könnten höchstens mit den durch Glühen des Kalium-Hydrium- und Natrium-Hydriumsulfats erhaltenen anomalen Sulfaten der Formel: $K_2 S_2 O_7$ und $Na_2 S_2 O_7$ verglichen werden. Beide Salze unterscheiden sich aber in ihren Eigenschaften wesentlich von den entsprechenden sauern Salzen, obgleich sie durch Vereinigung mit Wasser leicht in jene Salze übergehen können. Aus 1 Mgt. des anomalen Kaliumsulfats: $K_2 S_2 O_7$ entstehen durch Aufnahme von Wasser 2 Mgte. Kalium-Hydriumsulfat: $K_2 S_2 O_7$ u. $H_2 O$ geb. 2 K H, S O_4, während die Dichromate unter keiner Bedingung mit Wasser in Salze der Formel: Me H, $Cr_2 O_4$ übergehen.*

Sehr charakteristisch für die Chromate ist, dass dieselben sehr leicht in die entsprechenden Dichromate übergehen, und dass die Dichromate, wie die Diborate, die bei weitem beständigeren Verbindungen sind.

Kaliumchromat: $K_2 Cr_2 O_4$; neutrales oder gelbes chromsaures Kali: [*K O*, *Cr* O_3]. Es wird erhalten durch Glühen von Chromeisenstein oder Chromoxyd mit Kaliumnitrat, Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser und Abdampfen zur Krystallisation bei überschüssigem Alkali.

Das Salz krystallisirt im rhombischen System und ist mit dem Kaliumsulfat isomorph. Die Krystalle haben eine citronengelbe Farbe und schmelzen in der Glühhitze ohne Zersetzung zu erleiden. Bei Gegenwart von Schwefel, Kohle, Salmiak und andern oxydirbaren Körpern wird das Salz beim Erhitzen

* Würden sich die Dichromate mit Wasser vereinigen, so gingen sie in die gewöhnlichen Chromate über. So würde z. B. das Kaliumdichromat durch Aufnahme von Wasser Kalium-Hydriumchromat liefern: $K_2 Cr_4 O_7$ u. $H_2 O$ giebt 2 K H $Cr_2 O_4$.

zersetzt, indem sich Chromoxyd ausscheidet. — In Wasser ist es leicht löslich. (1 Theil des Salzes färbt 40000 Theile Wasser noch deutlich gelb). — Die wässrige Lösung wird durch Kochen bei Gegenwart von Kaliumsulfhydrat oder beim Durchleiten von Hydriumsulfür unter Ausscheidung von Chromidhydrat zersetzt. Dampft man die wässrige Lösung zum Krystallisiren ab, so schiesst daraus zuerst Kaliumdichromat: $K_2 Cl_4 O_7$ an, aus der Mutterlauge, die nun stark alkalisch ist, krystallisirt bei weiterem Eindampfen der Rest des Kaliumchromats aus. Aus einer Lösung, welche zugleich Kaliumsulfat enthält, schiessen Krystalle an, in welchen sich das Chrom und der Schwefel zu einem elektrischen Aequivalent ergänzen, so dass wir annehmen können, dass in diesen Salzen das Chrom mit dem doppelten Mischungsgewicht: (Cr_2) theilweise die Function des Schwefels übernimmt. Danach entspricht diesen Krystallen die Formel: $K_2 ((Cr_2)_{1-n} S_n) O_4$, in welcher nur verlangt wird, dass $n < 1$ ist.

Kaliumdichromat: $K_2 (Cr_2)_2 O_7$ oder $K_2 Cr_4 O_7$; gewöhnlich, obgleich fälschlich, s a u r e s c h r o m s a u r e s K a l i: [*K O*, 2 *Cr O*$_3$] genannt. Dieses Salz ist das wichtigste aller Chromate und bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller übrigen Verbindungen des Chroms.

Man löst das durch Schmelzen eines Gemenges von Chromeisenstein und Salpeter erhaltene Kaliumchromat in Wasser. Die Lösung wird mit Salpetersäure oder mit einer andern passenden Säure versetzt und durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht, worauf das Dichromat in Krystallen anschiesst. Durch die Salpetersäure wird nämlich dem Kaliumchromat die Hälfte des Kaliums und ein Theil des Oxygens entzogen, indem neben dem Kaliumdichromat unter Wasserbildung Kaliumnitrat entsteht: $2\ K_2 Cr_2 O_4$ u. $2\ H N O_3$ geb. $2\ K N O_3$ u. $H_2 O$ u. $K_2 Cr_4 O_7$.

Das Kaliumdichromat krystallisirt aus der wässrigen Lösung in schönen rothen Säulen oder Tafeln.

Es schmilzt schon unter der Rothgluth. Das geschmolzene Salz krystallisirt beim Erkalten und die so erhaltenen Krystalle zeigen dieselbe Form wie die aus der wässrigen Lösung erhaltenen. In starker Rothgluth wird das Salz zersetzt; es entwickelt sich Oxygen und Chromoxyd wird abgeschieden. — 1 Gwth. dieses Salzes braucht 10 Gwthe. Wasser zur Lösung. Die wässrige Lösung schmeckt bitterlich herb und ist, da sie auf organische Stoffe oxydirend wirkt, ein ätzendes Gift. (Papier z. B., welches mit der Lösung getränkt ist, verglimmt nach dem Trocknen wie Zunder. Gegen oxydirbare Stoffe verhält sich das Dichromat wie das vorige Salz).

Wird das Kaliumdichromat mit Hydriumsulfat in der Wärme behandelt, so bilden sich unter Oxygenentwicklung die oben besprochenen grünen Verbindungen, welche beim Erwärmen des Chromalauns und Chromidsulfats erhalten werden. Wird die Lösung von Kaliumdichromat mit Hydriumsulfat versetzt und fügt man dazu langsam und unter Abkühlen, um alle Erwärmung zu vermeiden, Weingeist, so setzen sich aus der Lösung, indem der Weingeist reducirend wirkt, Krystalle von Kalium-Chromidsulfat ab: $K_2 Cr_4 O_7 + 4\ H_2 S O_4 - 3\ O = 4\ H_2 O + 4\ K_{1/2} Cr'_{3/2} S O_4$.

Lässt man auf das Kaliumdichromat Hydriumchlorür einwirken, so bildet sich unter Chlorentwicklung Kaliumchlorür und Chromidchlorür: $K_2Cr_4O_7$ u. 14 H Cl geb. 7 H_2O u. 2 K Cl u. 6 Cr'Cl u. 6 Cl. Findet dabei Erwärmung statt, so tritt die ins Grüne veränderte Verbindung auf.

Das Kaliumdichromat findet in den Laboratorien häufig Anwendung und ist auch in der Technik als Material zur Darstellung mehrerer gelber und rother Farben (siehe Bleichromate) von Bedeutung.

Kaliumdichlorochromat: $K_2Cr_4O_6(Cl_2)$; zweifach chromsaures Chlorkalium: [*K Cl*, 2 *Cr* O_3]. — Lässt man bei gelinder Wärme auf eine concentrirte Lösung von Kaliumdichromat nur so viel Hydriumchlorür einwirken, dass auf 1 Mgt. des erstern 2 Mgte. des letztern kommen, so schiessen aus der Lösung beim Erkalten rothgelbe, luftbeständige 4 seitige Prismen an, welche als Kaliumdichromat betrachtet werden müssen, worin 2 Mgte. des monodigen Chlors die Function von 1 Mgt. des diodigen Oxygens haben. Wir nennen daher das Salz Kaliumdichlorochromat und geben ihm die Formel: $K_2Cr_4O_6(Cl_2)$. Seine Entstehung erklärt sich aus folgendem Schema: $K_2Cr_4O_7$ u. 2 H Cl geb. H_2O u. $K_2Cr_4O_6(Cl_2)$. — Ausserdem lässt sich dieses Salz noch durch directe Vereinigung von Kaliumchromat und Chromoxychlorid erhalten: $K_2Cr_2O_4$ u. $Cr_2O_2(Cl_2)$ giebt $K_2Cr_4O_6(Cl_2)$. Dieses Kaliumchromat entsteht bloss, wenn die verschiedenen Stoffe in starker Concentration auf einander einwirken. Löst man das Salz in viel Wasser auf, so schiessen aus der Lösung, wenn sie wieder zur Krystallisation gebracht wird, chlorfreie Krystalle des gewöhnlichen Kaliumdichromats an, und in Lösung befindet sich Hydriumchlorür.

Wird das trockne Salz bis zu 100° erhitzt, so spaltet es sich in Kaliumchromat, Chrommonoxyd und gasförmig auftretendes Chlor: $K_2Cr_4O_6(Cl_2)$ giebt $K_2Cr_2O_4$ u. 2 Cr O u. 2 Cl. Wegen dieses Verhaltens ist das Salz ein vortreffliches Material zur Darstellung von reinem Chlor. Durch Behandlung mit Hydriumchlorür kann der Rückstand wieder in Kaliumdichlorochromat übergeführt werden. In stärkerer Hitze entwickelt das Salz neben Chlor zugleich Oxygen mit Hinterlassung von Kaliumchromat und sehr schön grünem Chromoxyd: 2 $K_2Cr_4O_6(Cl_2)$ geb. 2 $K_2Cr_2O_4$ u. Cr_4O_3 u. O u. 2 Cl.

Nach der Binärtheorie hat man dem Salz die Formeln: [*K Cl*, 2 *Cr* O_3] und [*K O*, *Cr* O_3 + *Cr* O_2 *Cl*] beigelegt. Die erstere dieser Formeln ist völlig zu verwerfen, da sie dem Charakter der Verbindung in keiner Weise Genüge thut. Die zweite Formel genügt streng genommen der Binärtheorie nicht, da nach derselben ein Atom der Formel: Cr O_2 Cl nicht existiren kann. Man hat daher die ganze Formel mit 3 multiplicirt und wie folgt geschrieben: [3 *K O*, *Cr* O_3 + *Cr* Cl_3, 2 *Cr* O_3]. Man betrachtet danach das Salz als eine Verbindung von 3 Atomen neutralem chromsauren Kali und 1 Atom zweifach chromsaurem Chromsuperchlorid.

Dem Kaliumdichlorochromat ganz ähnlich sind: $Na_2Cr_4O_6(Cl_2)$ und $(H_4N)_2Cr_4O_6(Cl_2)$.

Natriumchromate: $Na_2Cr_2O_4$ u. $Na_2Cr_4O_7$. Beide Salze sind den entsprechenden Kaliumsalzen völlig ähnlich.

Ammoniumchromat: $(H_4N)_2Cr_2O_4$. — Man versetzt eine wässrige Lösung von Chromtrioxyd mit überschüssigem Ammoniak und bringt sie zum Krystallisiren. Aus der Lösung schiessen luftbeständige Krystalle an, welche beim Erhitzen wie das folgende Salz zersetzt werden.

Ammoniumdichromat: $(H_4N)_2C_4O_7$. Man versetzt eine bestimmte Menge Chromtrioxyd mit so viel wässrigem Ammoniak, bis der Geruch des letzteren nicht mehr verschwindet, fügt dann noch die gleiche Menge Chromtrioxyd zu und bringt die Lösung zum Krystallisiren. Die Krystalle werden schon bei 200° unter heftiger Reaction und Feuererscheinung zersetzt. Es entweicht Nitrogen und Wassergas mit Hinterlassung von sehr voluminösem grünschwarzen Chromoxyd: $(H_4N)_2Cr_4O_7$ giebt 2 N, 4 H_2O u. Cr_4O_3. — In Form eines Vorlesungsversuches nimmt man diese Zersetzung in einem Proberöhrchen, oder noch besser, auf einem Platinblech, welches von unten erhitzt wird, vor.

Bariumchromat: $B_2Cr_2O_4$. In Wasser fast unlöslich; entsteht daher als gelber pulveriger Niederschlag, wenn die Lösung eines Bariumsalzes mit der Lösung eines Chromats versetzt wird. — (Da das entsprechende Strontiumchromat und Calciumchromat in Wasser viel löslicher ist und daher beim Versetzen der Salze dieser Metalle mit einer verdünnten Chromatlösung keine Niederschläge entstehen, so hat man in diesem Verhalten ein Mittel, um Bariumsalze von den ihnen ähnlichen Strontiumsalzen und Calciumsalzen zu unterscheiden. Aus diesem Grunde findet das Kaliumchromat als Reagens auf Bariumverbindungen in der Analyse Anwendung).

Bariumdichromat: $Ba_2Cr_4O_7$. Das vorige Salz geht durch Behandlung mit Hydriumsalzen in leicht lösliches Dichromat über.

Strontium- und **Calciumchromate.** Sie sind die Analoga des vorigen Salzes, nur in Wasser viel leichter löslich. In verdünnten Strontium- und Calciumsalzlösungen erzeugt daher, wie schon bemerkt, Kaliumchromat keine Niederschläge.

Calcium-Kaliumchromat: Ca K, $Cr_2O_4 + H_2O$. Versetzt man eine Lösung von Kaliumdichromat mit Calciumhydrat, so schiesst dieses Salz aus der concentrirten Lösung in seidenglänzenden spiessigen Krystallen an.

Magniumchromat: $Mg_2Cr_2O_4 + 7\ H_2O$. In Wasser leicht löslich. Aus der concentrirten Lösung schiessen Krystalle an, welche wie das Magniumsulfat 7 Mischungsgewichte Krystallwasser enthalten und mit demselben isomorph sind.

Magnium-Kaliumchromat: Mg K, $Cr_2O_4 + H_2O$. — **Magnium-Ammoniumchromat:** $Mg(H_4N)$, $Cr_2O_4 + 3\ H_2O$.

Berylliumchromat: In Wasser unlöslich. (Wesentlicher Unterschied des Berylliums vom Magnium).

Aluminiumchromat. — Wird die Lösung eines Aluminidsalzes mit einer Chromatlösung versetzt, so entsteht ein flockiger gelber Niederschlag, dem die Formel: $Al'_2Cr_2O_4 + 3\ (Cr'_{2/3}H_{1/3})_2O$ entsprechen möchte. Mit Chrom-

trioxyd behandelt, liefert die Verbindung ein in Wasser lösliches Chromat, dem wahrscheinlich die Formel: $Cr'_2 Cr_4 O_7$ zukommt.

Mischungsgewicht des Chroms. Dasselbe wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt; die zuverlässigsten möchten folgende sein. Man behandelte eine abgewogene Menge Silberchromat mit Hydriumnitrat, wodurch lösliches Silbernitrat und lösliches Chromtrioxyd erhalten wird. Aus dieser Lösung wurde durch Hydriumchlorür das Silber als Silberchlorür abgeschieden und aus dem Gewicht desselben die in dem angewandten Silberchromat enthaltene Menge Silber bestimmt. Aus der so erhaltenen Quantität Silber lässt sich leicht berechnen, wie viel Silberchromat man anwenden müsste, um 2 Mgte. (216 Gwthe.) Silber zu erhalten; und die gefundene Zahl ist das Mischungsgewicht des Silberchromats. Da nun im Silberchromat: $Ag_2 Cr_2 O_4$ auf 2 Mgte. Silber 4 Mgte. Oxygen und 2 Mgte. Chrom enthalten sind, so ergiebt sich das Mischungsgewicht des Chroms, wenn von dem halben Mgte. des Chromats 1 Mgt. Silber und 2 Mgte. Oxygen abgezogen werden. Es wurde auf diese Weise als 26,34 gefunden.

Ausserdem wurde das in der vom Silberchlorür getrennten Lösung befindliche Chromtrioxyd durch Reduction in Chromidsalz verwandelt, die Lösung mit Ammoniak zersetzt und das ausgefällte Chromidhydrat durch Glühen in Chromoxyd übergeführt. Aus der Menge des so erhaltenen Chromoxyds lässt sich das Mischungsgewicht desselben berechnen. Zieht man nämlich von der angewandten Menge Silberchromat das Gewicht des gefundenen Chromoxyds ab, so erhält man die Menge Silber und Oxygen, welche mit diesem Chromoxyd verbunden waren. Da nun nach der Gleichung: $2\,Ag_2 Cr_2 O_4 - (4\,Ag + 5\,O) = Cr_4 O_3$ um 1 Mgt. Chromoxyd zu erhalten 4 Mgte. Silber und 5 Mgte. Oxygen aus 2 Mgtn. Silberchromat entfernt werden müssen, so ergiebt sich das Mischungsgewicht des Chromoxyds, wenn p das Gewicht des gefundenen Chromoxyds und m die Menge des angewandten Silberchromats bezeichnet, aus dem Quotienten: $\frac{(Ag_4 + O_5) \cdot p}{m - p}$. Hat man auf diese Weise das Mischungsgewicht des Chroms berechnet, so findet man nach der Formel des Chromoxyds: $Cr_4 O_3$ das Mischungsgewicht des Chroms, wenn man von demselben 3 Mgte. Oxygen abzieht und den Rest durch 4 dividirt. Das Mischungsgewicht des Chroms wurde auf diese Weise als 26,27 gefunden.

Bei einem andern Versuch wurde das Mischungsgewicht des Chroms dadurch bestimmt, dass man eine bestimmte Menge in Lösung befindliches Bleinitrat durch Versetzen mit Kaliumchromat in unlösliches Bleichromat überführte und aus der Menge desselben das Chrom bestimmte. — Aus 100 Gwthn. Bleinitrat wurden im Durchschnitt von mehreren Versuchen 97,576 Bleichromat erhalten. Das Mischungsgewicht des Bleinitrats ist: 103. Nach dem Schema: $2\,Pb\,N\,O_3$ u. $K_2 Cr_2 O_4$ geb. $2\,K\,N\,O_3$ u. $Pb_2 Cr_2 O_4$ wird auf 2 Mgte. Bleinitrat 1 Mgt. Bleichromat erhalten und das Mischungsgewicht des letztern berechnet sich daher als: $\frac{97,57}{100} \cdot 2 \cdot 165 = 321,98$. Werden davon die 2 Mgte. Blei und 4 Mgte. Oxygen abgezogen, so ergiebt sich als Rest die in einem Mgt. Bleichromat enthaltene Menge Chrom, und da diese 2 Mischungsgewichten ent-

spricht, so ergiebt sich das Mischungsgewicht des Chroms aus diesem Versuch als: $\frac{321,98 - 270}{2} = 25,99$.

Das arithmetische Mittel aus diesen 3 Bestimmungen ergiebt die Zahl 26,19 als Mischungsgewicht des Chroms, für welche wir aber, in Anbetracht anderweitiger Bestimmungen, bei welchen dasselbe etwas höher gefunden gefunden wurde, die Zahl 26,2 setzen.

Ausser den bis jetzt besprochenen Metallen der eigentlichen Erden kennt man bis jetzt noch 7 Metalle, welche hierher zu rechnen sind. Sie kommen sämmtlich als Bestandtheil höchst seltner Mineralien in der Natur vor, und von den meisten derselben sind die Eigenschaften nur unvollkommen bekannt. Sie sind in Beziehung auf die Technik ohne alle Bedeutung und in theoretischer Hinsicht bis jetzt nur durch ihre Existenz von Interesse. — Da die Hydrate dieser Metalle mit Kalium- und Natriumhydrat keine in Wasser lösliche Verbindungen eingehen, so kommen sie eigentlich zwischen das Magnium und Beryllium zu stehen.

Thorium.

Mgt: 59,5 = Th; Atgt: 59,5 = [*Th*].

Dieses Element wurde im Jahre 1828 von *Berzelius* in einem sehr seltnen Silicat entdeckt und nach dem scandinavischen Gotte »Thor« benannt. Das Silicat erhielt demgemäss den Namen Thorit. Die Zusammensetzung des Thorits kann durch die Formel: $Th_4 SiO_4 + 2 H_2O$ oder $Th_4H_4, Si O_6$ gegeben werden. (Neben Thorium enthält das Silicat noch geringe Mengen Eisen, Mangan, Uran und Calcium). — Ausserdem kommt das Thorium noch in dem sehr seltnen Mineral Pyrochlor vor.

Das Thoroxür und Thorhydrat sind in Wasser unlöslich. — Die Salze des Thoriums haben die grösste Aehnlichkeit mit den Magnium- und Berylliumsalzen. — Das Sulfat bildet mit Kaliumsulfat Kalium-Thorsulfat, welches in einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumsulfat unlöslich ist.

Das Mineral Thorit findet sich auf der Insel Löwöe bei Berwig in Norwegen.

Cer: Ce = 46. Lanthan: La = 46. Didym: Di = 48.

Berzelius und *Hisinger* und gleichzeitig *Klaproth* entdeckten 1803 bei der Bearbeitung eines Silicats, welches in einer Eisengrube bei Riddarhyttan in Schweden gefunden wurde, ein Oxür, welches sie als eine eigenthümliche Erde erkannten. *Berzelius* und *Hisinger* stellten das in diesem Oxüre enthaltene Metall im isolirten Zustand dar und nannten es nach dem in demselben Jahre entdeckten Planeten Ceres »Cerium«. — Das Silicat selbst, aus wel-

chem das Oxür erhalten worden war, erhielt den Namen Cerit und das daraus dargestellte Oxür wurde Ceroxyd genannt. Im Jahre 1839 fand *Mosander*, dass in diesem Oxyde noch ein anderes Metall enthalten sei und nannte dasselbe, weil es so lange verborgen geblieben war, Lanthan (von λανθάνειν, verborgen sein). Im Jahre 1843 entdeckte derselbe Forscher in dem Ceroxyd noch ein drittes Metall, welches, da es stets mit Cerium zugleich vorkommt, Didym (von δίδυμοι, Zwillinge) genannt wurde.

Sämmtliche Oxyde und Hydrate dieser Metalle sind in Wasser unlöslich und gehen mit Kaliumhydratlösung keine löslichen Verbindungen ein.

Von Cerium sind 2 Oxyde bekannt. Eines der Formel: Ce_2O, welches wir Ceroxür nennen. Es ist sehr unbeständig und nimmt begierig Oxygen auf. Das andere Oxyd entspricht der Formel: Ce_4O_3 oder $Ce'O$, wenn $Ce' = Ce_{2/3}$. Wir nennen es Ceroxyd oder nach der zweiten Formel Ceridoxür.

Das Ceroxyd: Ce_4O_3 ist vor allen bisher besprochenen Metalloxden dadurch ausgezeichnet, dass es bei Behandlung mit Hydriumchlorür, indem es in Cerchlorür übergeht, Chlorgas entwickelt: Ce_4O_3 u. 6 H Cl giebt 4 Ce Cl u. 3 H_2O u. 2 Cl.

Durch diese Eigenschaft schliesst sich das Cerium an das nächst zu beschreibende Metall Mangan an und bildet so mit dem Chrom den Uebergang zur nächsten Gruppe.

Aus dem Cerchlorür fällen die löslichen Hydrate Cerhydrat: Ce H, O als weissen Niederschlag. Er wird an der Luft, indem er in Ceridhydrat: Ce'H, O übergeht, nach und nach gelb.

Die Sulfate des Cers, Lanthans und Didyms sind in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen scheiden sich die Sulfate in kleinen wasserhaltigen Krystallen aus.

Das Ceridsulfat löst sich in wenig Wasser, bei Zugabe von mehr Wasser wird es unter Bildung eines gelben pulverigen Niederschlags, welcher aus einem basischen Salz besteht, zersetzt.

Die Cer-, Lanthan- und Didym-Kaliumsulfate sind sämmtlich in einer concentrirten Lösung von überschüssigem Kaliumsulfat unlöslich. — Das Kalium-Lanthansulfat: K La, SO_4 ist farblos.

Das Kalium-Ceridsulfat: $K_{4/5}Cr'_{6/5}$, SO_4 ist citronengelb. Das Kalium-Didymsulfat: K Di, SO_4 amethystfarben.

Der Cerit enthält an Metallen im wesentlichen Cerium, neben diesem findet sich das Lanthan und Didym nebst Eisen und Calcium. Seine Zusammensetzung kann durch die Formel: $Ce_4SiO_4 + 2H_2O$ oder $Ce_4H_4SiO_6$ gegeben werden, in welcher das Cer durch elektrisch aequivalente Mengen der übrigen Metalle theilweise vertreten ist. — Die Formel des Cerits ist der des Thorits ganz analog.

Yttrium: Y = 35. Erbium: E — und Terbium: Te —.

Gadolin erhielt im Jahre 1794 aus einem zu Ytterby in Norwegen vorkommenden Mineral ein Oxyd, welches er als eine eigenthümliche Erde erkannte. Sie erhielt den Namen Yttererde. Im Jahre 1843 zeigte *Mosander*,

dass in diesem Oxyd neben Yttrium, Beryllium, Cer, Lanthan noch zwei neue Metalle: Erbium und Terbium enthalten sind.

Von den drei hier zu besprechenden Metallen ist bis jetzt nur das Yttrium im isolirten Zustand dargestellt worden.

Die Hydrate dieser Metalle sind ebenfalls in Wasser unlöslich, und geben mit Kaliumhydrat keine lösliche Verbindung.

Die Salze haben grosse Aehnlichkeit mit denen des Magniums, und geben mit Kaliumsulfat leicht lösliche Doppelsulfate, welche zum Unterschiede von den Sulfaten der vorigen Metalle in einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfat leichtlöslich sind.

Die Zusammensetzung des Ytterits, welcher auch Gadolinit genannt wird, lässt sich durch die Formel: $Y_{8/3}Me_{4/3}SiO_4$ geben; in welcher $\frac{4}{3}$ Mgte. Yttrium durch aequivalente Mengen von Erbium, Terbium, Lanthan, Cer und Eisen vertreten sind. — Er findet sich ausser zu Ytterby zu Finbo, Broddbo und Hitteröe in Norwegen. — Das Yttrium findet sich ausser im Ytterit noch in einigen andern höchst seltnen Mineralien.

Allgemeines über die Metalle der Magniumgruppe.

Die Metalle dieser Gruppe unterscheiden sich von den Metallen der Natrium- und Calciumgruppe durch die Unlöslichkeit ihrer Hydrate in Wasser.

Das Magniumhydrat, so wie die Hydrate der seltnen Metalle geben mit Kalium- und Natriumhydrat keine in Wasser löslichen Verbindungen, während diess in Betreff des Beryllium-, Aluminid- und Chromidhydrats der Fall ist.

Das Aluminidsulfat und Chromidsulfat bildet mit den Sulfaten der Natriumgruppe die sogenannten Alaune, entsprechend der generellen Formel: $Me_{1/2}Me'_{3/2}, SO_4 + 6H_2O$.

Aus den Formeln des Aluminium- und Chromchlorids so wie der entsprechenden Oxyde geht der Zusammenhang dieser Gruppe mit der nächst folgenden hervor.

IV. Gruppe.

Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Uran.

Die Metalle dieser Gruppe sind vornehmlich dadurch charakterisirt, dass von ihnen zwei verschiedene Chlorverbindungen der Formel: $MeCl$ und Me_4Cl_6, sowie zwei Oxyde der Formel: Me_2O u. M_4O_3 existiren. Von den Metallen der drei bis jetzt besprochenen Gruppen unterscheiden sie sich durch ihre Sulfüre: M_2S, welche in Wasser ganz unlöslich sind und bei gewöhnlicher Temperatur nicht durch dasselbe zersetzt werden. Mit Hydriumsalzen in Wechselwirkung liefern die Sulfüre unter Entwicklung von Hydriumsulfür die entsprechenden Metallsalze. Leitet man daher in die Lösungen der Salze dieser Gruppe Hydriumsulfür, so können bei Gegenwart eines Hydriumsalzes

nicht die entsprechenden Sulfüre auftreten, und es wird sich zeigen, dass sich gerade hierdurch diese Metallgruppe wesentlich von der nächstfolgenden unterscheidet. Werden dagegen die Salzlösungen dieser Gruppe mit der Lösung eines Oxysulfürs der beiden ersten Gruppen versetzt, so entsteht auf jeden Fall ein Niederschlag, welcher aus dem entsprechenden Sulfür besteht; z. B. $Me_2S\,O_4$ u. 2 Na H $(O_{1/2}S_{1/2})$ geb. H_2O u. Me_2S u. $Na_2S\,O_4$. Wendet man statt des Oxysulfürs ein Sulfhydrat an, so entsteht eine ähnliche Reaction, aber diese ist zugleich von einer Hydriumsulfürgasentwicklung begleitet. $Me_2S\,O_4$ u. 2 Na H, S geben H_2S u. Me_2S u. $Na_2S\,O_4$.

Sämmtliche Metalle dieser Gruppe zersetzen das Wasser erst in der Glühhitze. Aus Hydriumsalzen deplaciren sie das Hydrium unter Bildung der entsprechenden Metallsalze: Me u. H Cl giebt Me Cl u. H.

Die hierher gehörigen Metalle, so wie die der folgenden Gruppen, sind durch ein hohes specifisches Gewicht ausgezeichnet und wurden daher im Gegensatz zu den bisher besprochenen Metallen S c h w e r m e t a l l e genannt, während letztere unter dem Namen L e i c h t m e t a l l e zusammengefasst werden. Unter den Schwermetallen sind die Metalle dieser Gruppe die elektropositivsten, weshalb man dieselbe die G r u p p e d e r e l e k t r o p o s i t i v e n S c h w e r m e t a l l e nennen könnte. Wir werden sie im Folgenden der Kürze wegen nach dem wichtigsten ihrer Metalle die E i s e n g r u p p e nennen.

Das Chrom hat das specifische Gewicht: 6,8 und bildet also auch in dieser Beziehung den Uebergang von der dritten in die vierte Gruppe.

Mangan.

Mgt: 27,6 = Mn; Atgt: 27,6 = [*Mn*].

Das Mangan gehört zu den sehr verbreiteten Elementen. In grösserer Menge wird es jedoch nur an einzelnen Orten gefunden und dann besonders in Verbindung mit Oxygen verschiedene Oxyde bildend, von denen das wichtigste der Braunstein: Mn O ausgedehnte Anwendung in der Technik findet. Ausserdem kommt es noch vor als Hydrat, Carbonat und Silicat. In geringer Menge, als Begleiter des Aluminiums und Eisens, ist es noch in vielen Mineralien enthalten, denen es dann in der Regel eine charakteristische violette Färbung ertheilt. Auch fehlt es in keiner Ackererde. Aus dieser geht es in die Pflanzen über, und lässt sich daher fast in allen Pflanzenaschen nachweisen. In ganz geringer Menge, d. h. spurenweise findet es sich auch in dem thierischen Organismus. — In isolirtem Zustand wird das Mangan nirgends angetroffen.

Einige Verbindungen des Mangans sind schon sehr lange bekannt, aber sie wurden fast stets mit den Eisenerzen verwechselt. *Scheele* erkannte 1774 ihre Verschiedenheit von den ihnen ähnlichen Eisenverbindungen und bald darauf isolirte daraus *Gahn* das ihnen zu Grunde liegende Metall. — Dasselbe erhielt zuerst den Namen M a g n e s i u m, welcher von *Magnesia nigra*, dem lateinischen Namen des Braunsteins, abgeleitet wurde. Hieraus entstand später M a n g a n e s i u m und endlich M a n g a n i u m oder M a n g a n, um die Ver-

wechselung dieses Elements mit dem **Magnesium** oder **Magnium** zu vermeiden.

Das Mangan wird durch Reduction seiner Oxyde mittels Kohle im heftigsten Gebläsefeuer oder durch Reduction des Manganfluorürs mittels Natrium auf dieselbe Weise wie das Aluminium erhalten. — Durch seine Schwerschmelzbarkeit ist die Reduction des Mangans mittels Kohle ungemein erschwert. Man bringt das mit Kohle möglichst innig gemengte Manganoxyd in einen mit Kohle ausgefütterten hessischen Tiegel, und setzt es in einem Gebläseofen Figur 153 eine Stunde lang dem heftigsten Feuer aus.* Der Gebläseofen ist aus feuerfestem Thon gefertigt und mit einem Mantel von Eisenblech umgeben. Durch die Röhre *a* steht der Ofen mit einem Blasebalg in Verbindung. Der Wind gelangt aus dem eisernen Mantel durch 6 Düsen *b*, welche ungefähr in $\frac{1}{3}$ der Höhe des Ofens über dem Boden desselben angebracht sind, in das Innere des Ofens. Der Figur 153 im Durchschnitt abgebildete Ofen führt den Namen Sefströmofen. Das Metall findet sich nach dem Erkalten des Tiegels als Regulus auf dem Boden desselben. Es ist nicht ganz rein und enthält etwas Carbon und Silicium (aus der Asche der Kohle herrührend). Durch Umschmelzen unter Borax wird es fast ganz rein erhalten.



Fig. 153.

Eigenschaften. Hell stahlgrau, von 2,7 specifischem Gewicht. — Spröde, von ganz bedeutender Härte, so dass es Stahl und Glas ritzt. Sehr strengflüssig; an der Luft erhitzt, läuft es an, ähnlich wie Eisen. Bei weiterem Erhitzen oxydirt es sich und bedeckt sich mit einem braunen Oxyd. Mit Chlor vereinigt es sich in der Hitze unter Feuererscheinung.

a. Mangan und die elektronegativen Monode.

Für sich kennt man bis jetzt nur die der allgemeinen Formel der Chlorüre: Me Cl entsprechende Chlormanganverbindung: Mn Cl. Die dem Aluminium- und Chromchlorid entsprechende Verbindung: $Mn_4\,Cl_6$ ist isolirt noch unbekannt. Durch Behandlung des Oxyds: $Mn_4\,O_3$ mit concentrirtem wässrigen Hydriumchlorür wird jedoch das Manganchlorid in wässriger Lösung erhalten.

Das in Lösung befindliche Manganchlorid enthält auf 4 Mgte. Mangan 6 Mgte. Chlor. Es sind daher in ihm $\frac{2}{3}$ Mgte. Mangan, welche wir durch $Mn' = 18,4$ bezeichnen, 1 Mgt. Hydrium aequivalent. Führen wir in die Formel des Manganchlorids dieses Aequivalent ein, so wird die Formel der Verbindung: Mn'Cl, also mit der der Chlorüre übereinstimmend. Wir nennen alle die Verbindungen, in deren Formel das Mischungsgewicht oder grosse Aequivalent des Mangans gesetzt ist, Manganoverbindungen, während wir für die Verbindungen, in deren Formel das kleine Aequivalent des Mangans: $Mn' = 18,4$ angenommen wird, die Bezeichnung Manganidverbindungen festsetzen. (Vergl. das oben Seite 465 über die Chlorverbindungen des Eisens Gesagte).

* Auf 10 Gwthe. Oxyd ungefähr 1 Gwth. Kohle und 1 Gwth. calcinirten Borax.

Manganochlorür: Mn Cl; Chlormangan oder Manganchlorür: [*Mn Cl*]. Es entsteht beim Verbrennen des Mangans in Chlorgas. Wird ausserdem erhalten, wenn man über Manganoxyd oder Mangancarbonat in der Hitze trocknes Hydriumchlorürgas leitet, oder wenn man ein Manganoxyd mit Salmiak gemengt langsam bis zum Glühen erhitzt, so wie durch Entwässern von wasserhaltigem Manganchlorür in einem Strome von trocknem Chlorgas.

Das Manganochlorür schmilzt schon bei anfangender Rothgluth. Das geschmolzene Salz zeigt nach dem Erstarren krystallinisch blättrige Textur und eine braunröthliche Farbe. In Wasser leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung schiessen beim Verdunsten hellrosenrothe Krystalle an, welchen die Formel: Mn Cl + 2 H_2O entspricht. Die Krystalle schmelzen beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser; aber mit dem entweichenden Wasser findet zugleich Zersetzung des Chlorürs statt, indem wie beim Magniumchlorür etc. sich ein Theil des Manganochlorürs mit dem Wasser in Manganooxür und Hydriumchlorür umsetzt.

Das wasserhaltige Salz wird stets aus dem bei der Chlorbereitung aus Braunstein und Salzsäure resultirenden Rückstand, welcher im wesentlichen eine Lösung des Chlorürs ist, gewonnen.

Mangan-Ammoniumchlorür: $(H_4N)_{1/3}Mn_{2/3}$, Cl + $\frac{2}{3}$ (?) H_2O oder (H_4N) Cl + 2 Mn Cl + 2 H_2O. — Dieses Salz krystallisirt aus einer Lösung, welche Ammoniumchlorür und Manganochlorür im geeigneten Verhältniss enthält. Es wird durch Ammoniak nicht zersetzt. Versetzt man daher eine wässrige Lösung von Manganochlorür mit Ammoniak, so wird nur ein Theil Mangan als Manganohydrat abgeschieden, da in der Lösung Ammoniumchlorür entsteht, mit welchem ein anderer Antheil des Manganochlorürs das unzerlegbare Doppelsalz bildet. Fügt man zu der Flüssigkeit, in welcher durch Ammoniak ein Niederschlag von Manganohydrat entstanden ist, nachträglich Ammoniumchlorür, so löst sich derselbe unter Bildung des Mangan-Ammoniumchlorürs wieder auf. Es sei hier im Voraus bemerkt, dass die löslichen Manganosalze überhaupt mit Ammoniumsalzen durch Ammoniak unzerlegbare Doppelsalze bilden, wodurch sich das Mangan nebst den übrigen Metallen dieser Gruppe eng an die entsprechenden Magniumverbindungen anschliessen. — Aus der mit Ammoniak versetzten Lösung dieser Salze scheidet sich bei Zutritt der Luft durch Oxydation Manganidhydrat als brauner amorpher Niederschlag ab.

Manganidchlorür: Mn' Cl; Manganchlorid: [Mn_2 Cl_3]. — Diese Verbindung kann, wie schon bemerkt, nicht im wasserfreien Zustand erhalten werden. Wird Manganidoxür: M'_2O mit einer kalten concentrirten Hydriumchlorürlösung behandelt, so entsteht dieses Salz, eine tiefbraune Lösung bildend; Mn'_2O u. 2 H Cl geben H_2O u. 2 Mn_2 Cl.

Das Salz ist auch in wässriger Lösung höchst unbeständig und dunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlor ab, indem es nach und nach in Manganochlorür übergeht. 3 Mn' Cl geben 2 Mn Cl u. Cl. Schon bei gelindem Erwärmen entweicht das Chlor in Gasblasen. — Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Mangan wesentlich vom Aluminium und Chrom; denn, wie wir gesehen haben, ist gerade das Chromidchlorür das beständigere und

die dem Manganochlorür entsprechende Aluminiumverbindung scheint überhaupt nicht zu existiren.

Die Verbindungen des Mangans mit Chlor und Brom sind denen des Chlors sehr ähnlich. Beim Erhitzen sehr leicht zersetzbar.

Manganfluorür: Mn F. — Mangancarbonat wird mit überschüssigem wässrigen Hydriumfluorür behandelt. Aus der so erhaltenen Lösung von Manganhydriumfluorür setzt sich beim Abdampfen unter Entwicklung von Hydriumfluorür das Manganofluorür: Mn F als unlösliches röthliches krystallinisches Pulver ab. — Dieses Salz eignet sich am besten zur Darstellung des Mangans mittels Natrium.

Mangansilicofluorid: $Mn_2 Si (Fe)_3 + 7 H_2O$. Wird durch Behandeln von Manganocarbonat mit Hydriumsilicofluorid erhalten. Aus der Lösung schiesst das Salz in Krystallen an.

b. Mangan und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Es sind bis jetzt 4 verschiedene Verbindungen von Mangan mit Oxygen bekannt:

1) Die niedrigste Oxydationsstufe des Mangans enthält auf 2 Mgte. Mangan 1 Mgt. Oxygen. Wir nennen sie Manganooxür und geben ihr die Formel: $Me_2 O$.

2) Das darauf folgende Oxyd enthält auf 4 Mgte. Mangan 3 Mgte. Oxygen. Wir geben ihm demnach die Formel: $Mn_4 O_3$ und nennen es Manganoxyd. Führen wir in dieser Verbindung das kleine Aequivalent des Mangans ein, so geht ihre Formel in: $Mn'_2 O$ über. Nach dieser Formel nennen wir die Verbindung Manganidoxür.

Die atomistische Formel dieser Verbindung ist: $[Mn_2 O_3]$. Sie führt danach den Namen Mangansesquioxyd. Gewöhnlich aber wird sie schlechtweg Manganoxyd genannt. Die atomistische Formel unseres Manganooxürs ist: $[Mn O]$. Man hängt, um dieses Oxyd im Namen von dem vorigen zu unterscheiden, an Oxyd die Silbe »ul« an und nennt es danach Manganoxydul. (Vergleiche Anmerkung Seite 234).

3) Eine Verbindung, welche auf 3 Mgte. Mangan 2 Mgte. Oxygen enthält und deren Zusammensetzung durch die Formel: $Mn_3 O_2$ gegeben werden könnte. Setzen wir in dieser Formel, um das Oxyd mit der generellen Formel der Oxüre in Uebereinstimmung zu bringen, für 2 Mgte. Mangan das kleine Aequivalent, so geht sie durch 2 dividirt in: $Mn_{1/2} Mn'_{3/2} O$ oder $(Mn_{1/4} Mn'_{3/4})_2 O$ über; wonach sich $\frac{1}{2}$ grosses Aequivalent und $\frac{3}{2}$ kleine Aequivalente Mangan zu 2 elektrischen Aequivalenten ergänzten. Wir nennen die Verbindung nach dieser Auffassung Mangano-Manganidoxür.

Die atomistische Formel des Oxyds ist: $[Mn O, Mn_2 O_3]$. Es wird danach als eine binäre Verbindung betrachtet und Manganoxyduloxyd genannt.

4) Ein Oxyd, welches auf 1 Mgt. Mangan 1 Mgt. Oxygen enthält. Wir geben ihm die Formel: Mn O und nennen es Manganmonoxyd. — Die

atomistische Formel dieses Oxyds ist: [*Mn* O_2]. Es führt danach den Namen Mangansuperoxyd.

Sämmtliche Oxyde des Mangans geben, wenn sie mit den Oxüren der ersten und zweiten Gruppe bei Luftzutritt geglüht werden, unter Aufnahme von Oxygen Verbindungen, welche als die Analoga der Chromate zu betrachten sind und durch die Polarformel: $Me_2 Mn_2 O_4$ bezeichnet werden müssen. Wir nennen diese Salze Manganate. Ihre atomistische Formel ist: [*Me O*, *Mn* O_3]. Man nimmt in ihnen zu Folge der Binärtheorie das hypothetische Säureanhydrit: [*Mn* O_3] an und nennt es Mangansäure. Die Salze werden dem entsprechend mangansaure Salze genannt.

Manganooxür: $Mn_2 O$; Manganoxydul: [*Mn O*]. Es wird durch Glühen des Mangancarbonats: $Mn_2 C O_3$ bei Luftabschluss, oder durch Schmelzen eines Gemenges von Manganochlorür und Natriumcarbonat in einem Platintiegel erhalten. Ausserdem entsteht es, wenn das Mangano-Manganidoxür: $Mn_{1/2} Mn'_{3/2}$, O in einem Strome von Hydriumgas geglüht wird: 4 $Mn_{1/2} Mn'_{3/2}$, O $= Mn_6 O_4$: $Mn_6 O_4$ u. 2 H geb. $H_2 O$ u. 3 $Mn_2 O$.

Eigenschaften. Graugrünes Pulver; an der Luft erhitzt, verbrennt es zu Mangano-Manganidoxür: 3 $Mn_2 O$ u. O geben 4 $Mn_{1/2} Mn'_{3/2}$, O. Gegen Wasser verhält es sich indifferent. Mit Hydriumsalzen behandelt, entstehen unter Wasserbildung die entsprechenden Manganosalze.

Manganohydrat: Mn H, O; Manganoxydulhydrat: [*Mn O*, *H O*]. Wird die Lösung irgend eines Manganosalzes mit der Lösung eines Oxürs versetzt, so scheidet sich das Hydrat als weisser voluminöser Niederschlag aus: Mn Cl u. Na H, O giebt Na Cl u. Mn H, O. Es wird in feuchtem Zustand an der Luft durch Oxydation sehr schnell braun und geht unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser in Manganidhydrat über: 4 Mn H, O u. O u. $H_2 O$ geb. 6 Mn' H, O. Das vollkommen trockne Manganohydrat bleibt an trockner Luft unverändert.

Manganoxyd: $Mn_4 O_3$; Manganidoxür: $Mn'_2 O$; Mangansesquioxyd: [Mn_2 O_3]. Dieses Oxyd kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Durch Erhitzen von Manganidhydrat: 2 Mn' H, O giebt $H_2 O$ u. $Mn'_2 O$; durch Erhitzen von Manganidnitrat: 2 Mn' N O_3 giebt 2 N O u. 2 O u. $Mn'_2 O$; durch längeres Dunkelrothglühen des Manganmonoxyds: 4 Mn O geben $Mn_4 O_3$ u. O; $Mn_4 O_3 = 3\ Mn'_2 O$. Es darf in allen diesen Fällen die Hitze nicht zu hoch gesteigert werden, weil sonst das Manganidoxür unter Abgabe von Oxygen in Mangano-Manganidoxür übergeht.

Diese Oxygenverbindung des Mangans findet sich in der Natur als Braunit in Quadratoktaëdern. Künstlich dargestellt, ist es ein braunschwarzes Pulver.

In hoher Hitze wird es zersetzt und geht, indem es $\frac{1}{9}$ seines Oxygens abgiebt, in Mangano-Manganidoxür über: $Mn'_2 O - \frac{1}{9} O = Mn'_2 O_{8/9}$: $9\ Mn'_2 O_{8/9} = Mn'_{18} O_8 = Mn'_6 Mn_{12} O_8 = Mn_4 Mn'_{12} O_8 = 8\ Mn_{1/2} Mn'_{3/2}$, O.

Wird das Manganidoxür bei Vermeidung aller Erwärmung mit Hydriumsulfat oder Hydriumchlorür behandelt, so entstehen die entsprechenden Salze:

Mn'_2O u. H_2SO_4 giebt H_2O u. Mn'_2SO_4; Mn'_2O u. $2HCl$ geben H_2O u. $2Mn'Cl$. Diese Salze gehen, das erstere unter Entwicklung von Oxygen, das zweite unter Entwicklung von Chlor, sehr leicht in die correspondirenden Manganosalze über: $3Mn'_2SO_4$ u. H_2O geben $2Mn_2SO_4$ u. H_2SO_4 u. O; $3Mn'Cl$ geben $2MnCl$ u. Cl.

Mangano-Manganidoxür: $Mn_{1/2}Mn'_{3/2}O$; Manganoxyduloxyd: [Mn_3O_4] oder [MnO, Mn_2O_3]. Künstlich lässt sich dieses Oxyd durch Glühen irgend eines der Manganoxyde erhalten. Aus dem Manganoxür entsteht es bei Zutritt der Luft durch Oxydation, aus dem Manganidoxür und Manganmonoxyd dagegen durch Abgabe von Oxygen.

In der Natur findet es sich als Hausmannit in spitzen quadratischen Oktaëdern. Braunschwarz, halb metallglänzend. Künstlich erhalten ist es ein rothbraunes Pulver.

Die Verbindung reiht sich nach ihrer Formel an den Spinell: $Mg_{1/2}Al'_{3/2}O$, Chrysoberyll: $Be_{1/2}Al'_{3/2}O$ und Diaspor: $H_{1/2}Al'_{3/2}, O$ so wie an die Verbindungen: $K_{1/2}Al'_{3/2}O$; $Na_{1/2}Al'_{3/2}O$ etc. an.

Mit wässrigem Hydriumchlorür in der Wärme behandelt, liefert das Mangano-Manganidoxür unter Chlorentwicklung Manganochlorür. Mit Hydriumsulfat liefert es in der Kälte Mangano-Manganidsulfat: $Mn_{1/2}Mn'_{3/2}O$ u. H_2SO_4 giebt H_2O u. $Mn_{1/2}Mn'_{3/2}SO_4$.

Manganidhydrat: $Mn'HO$ (?); Manganoxydhydrat: [$Mn_2O_3 + 3HO$]. Dieses Hydrat entsteht als brauner voluminöser Niederschlag, wenn die Lösung eines Manganidsalzes mit der Lösung eines Oxürs versetzt wird. Seine Zusammensetzung ist in Betreff des Wassergehalts noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Ein zweites Hydrat kommt in der Natur als Manganit: $H_{1/2}Mn'_{3/2}O$ vor. Es reiht sich nach seiner Formel eng an den Diaspor an und krystallisirt wie dieser im rhombischen System. — Von kaltem Hydriumchlorür wird es kaum angegriffen.

Manganmonoxyd: MnO; Manganüberoxyd, Mangansuperoxyd, Manganhyperoxyd: [MnO_2]. Man erhält dieses Oxyd durch Erhitzen von Manganoxür oder Mangancarbonat bei Luftzutritt bis gegen 260°, oder durch Behandeln jener Verbindung mit geschmolzenem Kaliumchlorat. — So erhalten, bildet es ein schwarzes metallisch glänzendes Pulver.

In der Natur findet sich das Manganmonoxyd als Braunstein oder Pyrolusit in beträchtlicher Menge. (Wichtigstes Vorkommen des Mangans).

Der Braunstein zeigt die Form des Manganits, aus welchem er durch Oxydation unter Wasserabgabe entstanden ist. (Es finden sich viele Krystalle, welche im Innern unveränderten Manganit enthalten): $H_{1/2}Mn'_{3/2}O$ u. $\frac{1}{4}O$ giebt $\frac{1}{4}H_2O$ u. MnO.* Die Farbe des Braunsteins ist dunkel stahlgrau. Beim Reiben giebt er ein graues Pulver. (Unterschied von Manganit und Hausmannit, welche ein braunes Pulver liefern).

* $Mn'_{3/2} = (Mn^{2}/_{3})^{3}/_{2} = Mn$.

Das Manganmonoxyd entlässt einen Theil seines Oxygens schon bei schwachem Glühen und geht zunächst in Manganidoxyd über, beim stärkern Glühen hinterbleibt unter weiterer Oxygenentwicklung Mangano-Manganidoxür.

Der Braunstein dient daher auch als Material zur Oxygenentwicklung. Er wird zu dem Ende gewöhnlich in gusseisernen Retorten der Glühhitze ausgesetzt. Das sich entwickelnde Oxygen ist immer mit erheblichen Mengen Carbondioxyd verunreinigt, welches theils von dem dem Braunstein beigemengten Calciumcarbonat, theils von dem Carbon des Gusseisens herrührt.

Wird der Braunstein mit Schwefel gemengt erhitzt, so entwickelt sich unter Bildung eines Mangansulfoxürs: $Mn_2 (S_{1/2} O_{1/2})$ Schwefeldioxydgas. Sehr interessant ist das Verhalten des Manganmonoxyds zu wässrigem Schwefeldioxyd.

Das Manganmonoxyd ist ein ausgezeichneter Leiter der Elektricität und verhält sich gegen elektropositive Metalle stark elektronegativ.

Bringt man in die wässrige Lösung von Hydriummonoxyd: H O gepulverten Braunstein, so tritt sofort eine lebhafte Entwicklung von Oxygen ein. Betröpfelt man Braunsteinpulver mit Hydriummonoxyd, so ist die Reaction noch viel energischer und die Oxygenentwicklung nimmt einen explosionsartigen Verlauf an. Das Manganmonoxyd bleibt dabei völlig unverändert.

Erwärmt man Manganmonoxyd mit Hydriumsulfat, so giebt es unter Bildung von Manganidsulfat $\frac{1}{4}$ seines Oxygens ab: $4\ Mn\ O$ u. $3\ H_4 S\ O_4$ geben $3\ Mn'_2 S\ O_4$ u. $3\ H_2 O$ u. O. Bei stärkerem Erhitzen geht das Manganidsulfat unter fernerer Entwicklung von Oxygen und Bildung von Hydriumsulfat in Manganosulfat über: $3\ Mn'_2 S\ O_4$ u. $H_2 O$ geb. O u. $H_2 S\ O_4$ u. $2\ Mn_2 S\ O_4$, und das Endresultat beim Erhitzen von Manganmonoxyd bei Gegenwart von Hydriumsulfat lässt sich daher durch folgendes Schema geben: $2\ Mn\ O$ u. $H_2 S\ O_4$ geben $Mn_2 S\ O_4$ u. $H_2 O$ u. O. — Man sieht hieraus, dass nach der Theorie aus 2 Mgtn. Manganmonoxyd 1 Mgt. Oxygen erhalten wird. (Früher, als das Kaliumchlorat noch einen zu hohen Preis hatte, wurde sehr häufig das Oxygen nach dem so eben besprochenen Processe dargestellt. Man brachte ungefähr auf 2 Mgte. Manganmonoxyd 1 Mgt. Hydriumsulfat in einen mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kolben Figur 154 und erhitzte das Gemenge. Das sich entwickelnde Oxygen wird auf die gewöhnliche Weise aufgefangen.

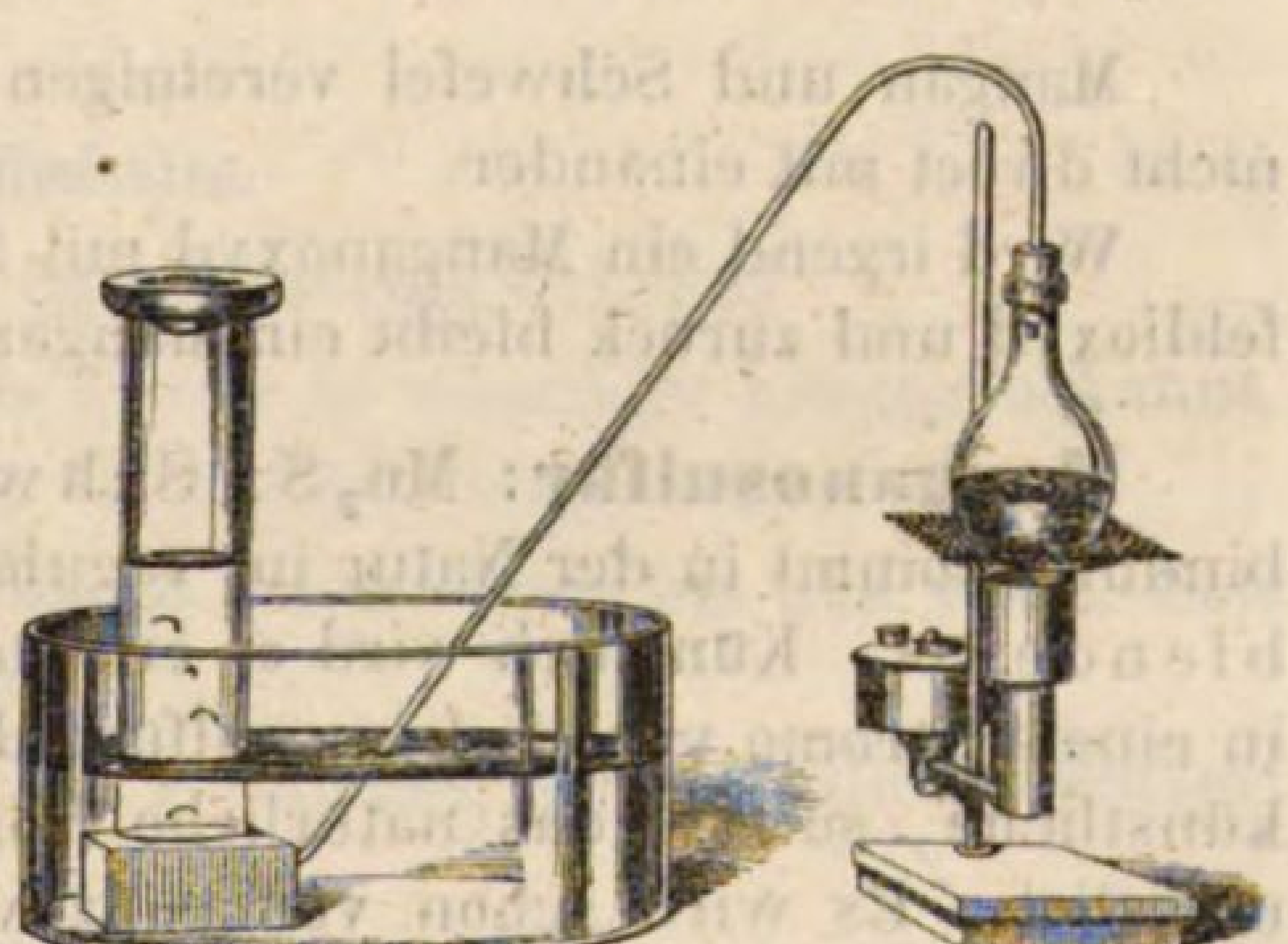


Fig. 154.

Wird gepulverter Braunstein mit wässrigem Hydriumchlorür in der Wärme behandelt, so bildet sich unter Chlorentwicklung Manganochlorür: Mn O u. 2 H Cl geb. $H_2 O$ u. Mn Cl u. Cl. Auf dieser Eigenschaft beruht die ausgedehnte Anwendung des Braunsteins in der Technik, vor Allem zur Bereitung des Chlorkalks. — Das als Nebenproduct gewonnene Manganchlorür, bisher ganz werthlos, findet in neuester Zeit zur Darstellung ver-

schiedener Bariumverbindungen Anwendung. (Der Schwerspath, das in der Natur vorkommende Bariumsulfat, wird mit Kohle und Manganochlorür gemengt in einem Flammofen behandelt. Es bildet sich Manganosulfür und Bariumchlorür. Dieses letztere wird durch Wasser ausgezogen; und dient so zur Darstellung der weitern Bariumpräparate; unter denen das künstliche Bariumsulfat, das Blanc fixe, als Malerfarbe gegenwärtig ausgedehnte Anwendung findet).

Von dem Manganmonoxyd scheinen mehrere sogenannte Hydrate zu existiren. Bei der Zersetzung der weiter unten beschriebenen wässrigen Lösung von Kaliummanganat scheidet sich ein flockiger braunschwarzer Niederschlag ab, welcher auf 1 Mgt. Manganmonoxyd ½ Mgt. Wasser enthält und daher durch $2\,Mn\,O + H_2O$ oder $H_2(Mn_2)O_3$ bezeichnet werden kann. Nach dieser letztern Formel könnte die Verbindung Hydriummanganit genannt werden. — Derselbe braune Körper wird erhalten, wenn in eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat, in welcher Mangancarbonat vertheilt ist, Chlor geleitet wird.

Wird die Lösung eines Manganosalzes mit der Lösung eines Chlorots (unterchlorigsauren Salzes) versetzt, so entsteht ein Hydrat, welchem die Formel: $4\,Mn\,O, H_2O$ entsprechen soll. Es erscheint ebenfalls als braunschwarzer flockiger Niederschlag.

Ausserdem wurden noch andere derartige Verbindungen untersucht, deren Zusammensetzung durch die atomistischen Formeln: $[H\,O + 3\,Mn\,O_2]$ und $[H\,O + 4\,Mn\,O_2]$ angegeben wird.

Hierher scheint auch das unter dem Namen Psilomelan vorkommende Mineral zu gehören, welches eine salzähnliche Verbindung, vielleicht der Formel: $Me_2Mn\,O_2$ zu sein scheint, worin Me durch Kalium, Barium und Mangan in unter sich wechselnden aber aequivalenten Mengen ersetzt ist.

β. Mit Schwefel.

Mangan und Schwefel vereinigen sich auch beim Zusammenschmelzen nicht direct mit einander.

Wird irgend ein Manganoxyd mit Schwefel erhitzt, so bildet sich Schwefeldioxyd und zurück bleibt ein Mangansulfoxür: $Mn_2(S_{1/2}O_{1/2})$ (?).

Manganosulfür: Mn_2S; Schwefelmangan: $[Mn\,S]$. Diese Verbindung kommt in der Natur im regulären System krystallisirt als Manganblende vor. Künstlich wird es erhalten, wenn Mangancarbonat oder -sulfat in einem Strome von Hydriumsulfür oder Carbondisulfid geglüht wird. — Das künstliche, so wie das natürliche Manganosulfür ist in Wasser vollkommen unlöslich. Es wird schon von ganz verdünnten Säuren unter Entwicklung von Hydriumsulfür zersetzt, indem sich die entsprechenden Mangansalze bilden: Mn_2S u. H_2SO_4 giebt Mn_2SO_4 u. H_2S. — An der Luft wird es allmälig oxydirt, sehr schnell beim Erhitzen.

Wird Manganosulfat in einem Strome von Hydriumgas geglüht, so entsteht unter gleichzeitigem Auftreten von Wasser und Schwefeldioxyd Manganosulfoxür als grünliche Masse von der Formel: $Mn_2(S_{1/2}O_{1/2})$.

Manganooxysulfhydrat: $Mn H, (S_{1/2} O_{1/2})$. Wird die wässrige Lösung irgend eines Manganosalzes mit der wässrigen Lösung irgend eines Sulfürs (Hydriumsulfür ausgenommen) versetzt, so entsteht ein fleischrother Niederschlag, welchem die Formel: $Me H (S_{1/2} O_{1/2})$ entspricht. (Eine Lösung von Natriumsulfür: $Na_2 S$ in Wasser kann immer betrachtet werden als: $Na H (S_{1/2} O_{1/2})$. Es erklärt sich daher die Bildung des fleischrothen Niederschlags durch folgendes Schema: $Mn Cl$ u. $Na H (S_{1/2} O_{1/2})$ geb. $Na Cl$ u. $Mn H (S_{1/2} O_{1/2})$. Versetzt man die Lösung des Manganosalzes mit einem Sulfhydrat, so erklärt sich die Entstehung des fleischrothen Niederschlages, wenn derselbe in diesem Falle nicht aus Manganosulfhydrat bestehen sollte, aus dem folgenden Schema: $2 Mn Cl$ u. $2 Na H S$ u. H_2O geb. $2 Na Cl$ u. $2 Mn H (S_{1/2} O_{1/2})$ u. $H_2 S$. Dieser Niederschlag wird beim Trocknen unter Wasserabgabe dunkel: $2 Mn H (S_{1/2} O_{1/2})$ geb. H_2O u. $Mn_2 S$. An der Luft absorbirt er sehr schnell Oxygen und geht in Sulfat über. Mit Hydriumsalzen liefert er unter Entwicklung von Hydriumsulfür die entsprechenden Manganosalze. In mit Hydriumsalzen versetzten Manganosalzlösungen entsteht daher im Allgemeinen kein Niederschlag. — (Nur solche Hydriumsalze, deren elektronegativer Bestandtheil in seinem elektrischen Verhalten von geringer Intensität ist, verhindern die Fällung nicht oder nur theilweise, z. B. das Hydriumacetat: $H, ((H_3 C_2) O_2)$. Durch die Lösungen der Sulfhydrate dagegen wird in jedem Falle ein Niederschlag erzeugt.

Manganmonosulfid: $Mn S$. Diese dem Manganmonoxyd analoge Verbindung ist in neuester Zeit in Ungarn als Mineral, Hauerit, aufgefunden worden. Es krystallisirt im regulären System.

Ueber die hierher gehörigen Selen- und Tellurverbindungen ist nichts bekannt.

c. Mangan und die elektronegativen Triode.

Was bis jetzt über das Verhalten des Mangans zu den Trioden bekannt ist, ist ohne alles Interesse.

a. Monodiodsalze.

Ueber die hierher gehörigen Salze ist sehr wenig bekannt.

Manganochlorat: $Mn Cl O_3$. Es ist nur in wässriger Lösung bekannt. Beim Eindampfen zerfällt es in Oxygen, Chlor und Manganmonoxyd.

Manganochloret: $Mn Cl O_4$. Es ist beständiger als das vorige Salz und kann in Krytallen erhalten werden.

Das **Manganoiodat:** $Mn I O_3$ ist ein röthliches, schwerlösliches Pulver.

b. Didiodsalze.

Manganosulfat: $Mn_2 S O_4$; schwefelsaures Manganoxydul: [*$Mn O, S O_3$*]. — Wird durch Erhitzen irgend eines Manganoxyds mit Hydriumsulfat erhalten. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; aus dieser Lösung krystallisirt es je nach der Temperatur mit verschiedenem Wassergehalt. Die Krystalle, welche unter 6° anschiessen, enthalten 7 Mgte. Wasser, entsprechend

der Formel: $Mn_2 S O_4 + 7 H_2O$ und sind mit dem weiter unten zu beschreibenden Ferrosulfat (dem Eisenvitriol): $Fe_2 S O_4 + 7 H_2O$ isomorph. Die Krystalle, welche zwisch. 7° und 20° anschiessen, enthalten 5 Mgte. Wasser: $Mn_2 S O_4 + 5 H_2O$ und sind dem weiter unten zu beschreibenden Kupfersulfat (Kupfervitriol): $Cu_2 S O_4 + 5 H_2O$ isomorph.

Zwischen 20° und 30° schiessen Krystalle an, welche 4 Mgte. Wasser enthalten: $Mn_2 S O_4 + 4 H_2O$; dieselben sind gerade rhombische Säulen; und in derselben Form und mit demselben Wassergehalt tritt unter gewissen Verhältnissen auch das Ferrosulfat auf.

Wird eine Lösung des Manganosulfats, welche mit viel Hydriumsulfat vermengt ist, eingedampft, so scheidet sich das Manganosulfat in körnigen Krystallen aus, welche nur 1 Mgt. Wasser: $Mn_2 S O_4 + H_2O$ enthalten. Dieses Salz bleibt auch zurück, wenn eines der wasserreichern Salze bis auf 115° erwärmt wird. Erst bei 200° beginnt dann auch dieses letzte Mgt. Wasser zu entweichen.

Werden Lösungen von Manganosulfat mit den Lösungen von Kalium- oder Ammoniumsulfat versetzt und zur Krystallisation gebracht, so scheiden sich daraus Salze ab, denen die Formeln: $K Mn, S O_4 + 3 H_2O$ und $(H_4 N) Mn, S O_4 + 3 H_2O$ entsprechen. Ausser diesen existirt noch ein Kalium-Manganosulfat der Formel: $K Mn, S O_4 + 4 H_2O$.

Manganidsulfat: $Mn'_2 S O_4$; schwefelsaures Mangansesquioxyd: [$Mn_2 O_3$, $3 S O_3$]. Das Manganidsulfat ist wie alle Manganidsalze höchst unbeständig. Es wird als dunkelgrünes Pulver erhalten, wenn man bei ungefähr 130° fein zertheiltes Manganidoxür mit Hydriumsulfat behandelt. — In wenig Wasser ist es mit kirschrother Farbe löslich, durch mehr Wasser wird es unter Abscheidung von braunem Manganidhydrat und Bildung von Hydriumsulfat zersetzt.

Kalium-Manganidsulfat: $K_{1/2} Mn'_{3/2}, S O_4 + 6 H_2O$; schwefelsaures Kali-Manganoxyd: [$K O, S O_3 + Mn_2 O_3, 3 S O_3 + 24 H O$], gewöhnlich Manganalaun genannt. Es wird erhalten, wenn die Lösung des Manganidsulfats mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfat versetzt wird. Aus der Lösung schiesst das Salz in violetten Oktaëdern an.

Auf ganz ähnliche Weise wird das Ammonium-Manganidsulfat: $(H_4 N)_{1/2} Mn'_{3/2} S O_4 + 6 H_2O$ erhalten. Beide Alaune werden durch viel Wasser zersetzt; ausserdem sind sie die vollkommensten Analoga der übrigen Alaune.

Manganosulfit: $Mn_2 S O_3 + 2 H_2O$. Wird durch Einwirkung von wässrigem Schwefeldioxyd auf Manganocarbonat erhalten. In Wasser schwer löslich.

Monomangansulfit: $Mn S O_3$. Dieses Salz entsteht durch Behandlung von Manganmonoxyd mit wässrigem Schwefeldioxyd: $Mn O$ u. $S O_2$ giebt $Mn S O_3$. — Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Gewöhnlich führt es den Namen unterschwefelsaures oder dithionsaures Manganoxydul: [$Mn O, S_2 O_5$]. — Vergleiche Mononatriumsulfit Seite 364.

Manganocarbonat: $Mn_2 C O_3$; kohlensaures Manganoxydul: $[Mn O, C O_2]$. Es findet sich in der Natur in Rhomboëdern krystallisirt als Manganspath. Ein Theil des Mangans ist jedoch stets durch Calcium, Magnium oder Eisen vertreten. — Künstlich als weisser amorpher Niederschlag wird es erhalten durch Vermischen der Lösungen eines Mangansalzes und eines Carbonats. Das künstlich erhaltene Salz absorbirt besonders im feuchten Zustand bei Zutritt der Luft sehr rasch Oxygen und geht unter Entwicklung von Carbondioxyd nach und nach in Manganidhydrat über.

Manganosilicat. Durch Vermischen einer Manganosalzlösung mit der Lösung eines Silicats entstehen voluminöse Niederschläge; aber ohne bestimmte Zusammensetzung.

Ueber die in der Natur vorkommenden manganhaltigen Silicate siehe Silicate im Allgemeinen.

Manganidsilicate. Einige hierher gehörige Salze kommen in der Natur als Mineralien vor.

Viele der in der Natur vorkommenden Silicate enthalten mehr oder weniger Mangan und sind dann meist durch violette Färbung ausgezeichnet. Ebenso verdanken die violetten Gläser ihre Farbe dem in ihnen enthaltenen Manganidsilicat. Auch die Anwendung des Manganoxyds in der Porzellanmalerei beruht im Wesentlichen auf der Eigenschaft desselben, mit den Glasflüssen violettes Manganidsilicat zu liefern.

c. Tridiodsalze.

Manganonitrat: $Mn N O_3$; salpetersaures Manganoxydul: $[Mn O, N O_5]$. Wird erhalten unter Entwicklung von Carbondioxyd bei der Wechselwirkung von Manganocarbonat und Hydriumnitrat: $Mn_2 C O_3$ u. $2 H N O_3$ giebt $H_2 O$ u. $C O_2$ u. $2 Mn N O_3$. Aus der wässrigen Lösung können Krystalle der Formel: $Mn N O_3 + 3 H_2 O$ erhalten werden. Beim Erhitzen sehr leicht zersetzbar; es hinterbleibt je nach der angewandten Temperatur Manganmonoxyd: $Mn O$, Manganidoxür: $Mn'_2 O$ oder Manganomanganidoxür: $Mn Mn' O$. — Ueber das Manganidnitrat ist nichts bekannt.

Manganophosphate. Wird die Lösung eines Manganosalzes mit der Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphats: $Na_2 H, P O_4$, versetzt, so entsteht ein flockiger Niederschlag, dem nach dem Erhitzen, wobei viel Wasser entweicht, die Formel: $Mn_3 P O_4$ entspricht. — Versetzt man die Lösung des Manganosalzes vor dem Vermischen mit Natriumphosphat mit einer gewissen Menge eines Hydriumsalzes, so schiessen aus der Lösung schwer lösliche Krystalle an, welchen die Formel: $Mn_2 H, P O_4 + 3 H_2 O$ entspricht.

Wird das unlösliche Trimanganophosphat mit wässrigem Hydriumphosphat behandelt, so entsteht eine Lösung, aus welcher nach dem Eindampfen Krystalle der Formel: $Mn H_2, P O_4 + 12 H_2 O$ anschiessen.

Dimangano-Ammoniumphosphat: $Mn_2 (H_4 N), P O_4 + H_2 O$. — Dieses Salz wird erhalten, wenn die Lösung eines Hydrium-Manganophosphats mit Ammoniak versetzt wird.

Manganidphosphat: $Mn'PO_3$. Entsteht beim Behandeln von Manganidoxür mit Hydriumphosphat als pfirsichblüthrothes Pulver.

Wird irgend ein Manganoxyd mit Natrium-Hydriumphosphat geschmolzen, so entstehen amethystfarbene Gläser, indem sich Natriummanganidphosphate in wechselnden Verhältnissen bilden. — Auf dieses Verhalten gründet sich eine Methode zur Nachweisung des Mangans bei analytischen Untersuchungen.

Manganoarsenat, unlöslich in Wasser, leicht zu einem dunkelrothen Glase schmelzend.

Dimangano-Ammoniumarsenat: $Mn_2(H_4N)AsO_4 + 6H_2O$; rothweisses krystallinisches Pulver.

Ausserdem sind noch verschiedene Manganosulfarsenate bekannt.

Manganoantimonat: weisse in Wasser schwer lösliche Masse. Durch Wechselzersetzung als Niederschlag erhalten. — Auf dieselbe Weise kann auch das Manganosulfantimonat erhalten werden. Es ist sehr unbeständig.

Manganoborat. — Als sehr schwerlöslicher Niederschlag durch Wechselzersetzung erhalten.

Wird irgend ein Manganoxyd oder Mangasnalz mit Borax geglüht, so entstehen amethystfarbene Gläser, durch das Auftreten eines Natrium-Manganidborats. Es dient dieses Verhalten der Manganverbindungen zum Borax wie das zu den Phosphaten bei analytischen Untersuchungen zum Nachweis der Gegenwart des Mangans.

Manganate.

Kaliummanganat; $K_2(Mn_2)O_4$; mangansaures Kali: [KO, MnO_3]. Dieses dem Kaliumchromat: $K_2Cr_2O_4$ analoge Salz entsteht, wenn irgend eine Manganverbindung mit Kaliumhydrat oder -carbonat bei Luftzutritt geglüht wird, z. B. $2MnO$ u. K_2CO_3 u. O geb. $K_2Mn_2O_4$ u. CO_2, ebenso wenn ein Manganoxyd mit Kaliumnitrat oder Kaliumchromat gemengt in einem Tiegel bis zum Glühen erhitzt wird, z. B. $2MnO$ u. $2KNO_3$ geben $2NO_2$ u. K_2MnO_4. — Am besten wird das Salz auf folgende Weise erhalten: Man löst 2 Gwthe. Kaliumhydrat in möglichst wenig Wasser, setzt 1 Gwth. Kaliumchlorat und 2 Gwthe. sehr fein zerriebenen Braunstein hinzu, trocknet das Gemenge ein, erhitzt es längere Zeit (gegen 2 Stunden) im Thon- oder Platintiegel, nahe bis zum Glühen, behandelt die schwarzgrüne Masse mit wenig Wasser, lässt die dunkelgrüne Lösung sich durch Stehen klären und verdampft sie nach dem Decantieren im Vacuum über Schwefelsäure, worauf das Salz in dunkelgrünen Krystallen anschiesst.

Die so erhaltenen Krystalle enthalten auf 1 Mgt. Kalium 1 Mgt. Mangan und 2 Mgte. Oxygen und sind mit dem Kaliumsulfat und Kaliumchromat isomorph. Aus diesem Grunde geben wir ihm die Formel: $K_2Mn_2O_4$, welche auch durch das chemische Verhalten dieses Salzes gerechtfertigt wird.

In dem Kaliummanganat haben die 2 Mgte. des monodigen Mangans dieselbe Function, wie ein Mgt. des diodigen Schwefels im Kaliumsulfat, und

man kann deshalb auch hier annehmen, dass das Mangan mit dem Oxygen als Mangandioxyd sich gegen das Kalium elektronegativ verhält. Nun ist aber klar, dass, wenn 1 Mgt. Schwefel und 4 Mgte. Oxygen das sehr beständige Kaliumsulfat: $K_2 S O_4$ bilden, in dem diesem Sulfat analogen Kaliummanganat: $K_2 (Mn_2) O_4$, welches statt des elektronegativen Schwefels das stark elektropositive Mangan enthält, dem Chemismus des Kaliums durchaus nicht genügt sein kann, wodurch dieses Salz nothwendiger Weise sehr leicht zersetzbar sein muss.

In wenig Wasser sind die Krystalle des Kaliummanganats ohne Zersetzung löslich. Fügt man zu der Lösung mehr Wasser, so tritt nach und nach eine höchst interessante Zersetzung ein. Es scheidet sich zunächst ein braunes krystallinisches Pulver aus, welches auf 1 Mgt. Kaliumoxür 1 Mgt. Manganmonoxyd enthält und daher durch die Formel: $K_2 Mn O_2$ bezeichnet werden könnte, und in der Lösung, welche nun eine rothe Farbe zeigt, befindet sich ein Salz, welchem die Formel: $K Mn_2 O_4$ genügt, und das wir weiter unten unter dem Namen Monokaliummanganat näher betrachten werden. Das Auftreten dieser beiden Verbindungen ergiebt sich aus folgendem Schema: $3 K_2 Mn_2 O_4$ geben $2 K_2 Mn O_2$ u. $2 K Mn_2 O_4$. Die Verbindung: $K_2 Mn O_2$ wird durch Zugabe von Wasser unter Bildung von Kaliumhydrat und eines der oben besprochenen sogenannten Manganmonoxydhydrate ebenfalls zersetzt, so dass aus der Einwirkung von Wasser auf Kaliummanganat schliesslich Monokaliummanganat, Kaliumhydrat, welche beide in Lösung bleiben, und ein Monomanganoxydhydrat, vielleicht die oben als Hydriummanganit: $H_2 Mn_2 O_3$ aufgeführte Verbindung, entsteht: $3 K_2 M_2 O_4$ u. $3 H_2 O$ geb. $H_2 Mn_2 O_3$ u. $4 K H, O$ u. $2 K Mn_2 O_4$.

Bei Gegenwart von viel Kaliumhydrat ist das Kaliummanganat ohne Zersetzung in Wasser löslich. Dagegen wird die Zersetzung durch Zugabe eines Hydriumsalzes ungemein begünstigt. Es entsteht in diesem Fall neben Monokaliummanganat und Manganmonoxyd noch das dem Hydriumsalz entsprechende Kaliumsalz.

Sehr energisch zersetzend wirken auf die Lösung des Kaliummanganats oxydirbare Substanzen ein, z. B. Hydriumsulfür, Schwefeldioxyd und alle organischen Stoffe. Ist von diesen Stoffen eine hinreichende Menge vorhanden, so wird die Lösung sogleich farblos, da auch das zuerst entstehende Monokaliummanganat reducirt wird. Dass die Lösung durch Hydriumchlorür unter Chlorentwicklung zersetzt wird, braucht kaum erwähnt zu werden.

Die Kaliummanganatlösung hat, wie erwähnt, eine intensiv grüne Farbe, das Monokaliummanganat dagegen eine intensiv purpurrothe. Bei der freiwilligen Zersetzung des ersteren geht daher die Farbe der Lösung von grün zuerst in blau, violett und endlich in das dem Monokaliummanganat eigenthümliche Purpurroth über. Wegen dieser Eigenschaft führt das Kaliummanganat auch den Namen »mineralisches Chamäleon«. Beim Kochen der Lösung, oder bei Zugabe eines Hydriumsalzes findet der Farbenwechsel so rasch statt, dass die einzelnen Farbenabstufungen kaum bemerkt werden können.

Das **Natriummanganat:** $Na_2 Mn_2 O_4$ ist dem Kaliummanganat in seinem chemischen Verhalten ganz ähnlich und wird auf dieselbe Weise erhalten.

In Wasser ist es so leicht löslich, dass es bisher noch nicht in Krystallen erhalten werden konnte.

Ausser diesem ist nur noch das Barium- und Calciummanganat bekannt. Sie sind beide grün gefärbt und in Wasser unlöslich.

Das **Hydriummanganat** ist bis jetzt nicht bekannt. Wird z. B. das Kaliummanganat mit einem Hydriumsalz versetzt, so entsteht zwar das dem Hydriumsalz entsprechende Kaliumsalz; allein das Hydriummanganat zerfällt sogleich in Monohydriummanganat und Manganmonoxyd.

Monokaliummanganat: $K\,Mn_2\,O_4$; übermangansaures Kali: [*$KO, Mn_2\,O_7$*]. Dieses Salz entsteht, wie oben ausführlich besprochen wurde, bei der Zersetzung des Kaliummanganats. Wird die rothe Flüssigkeit nach der Zersetzung des Kaliummanganats von dem abgeschiedenen Manganmonoxyd getrennt und durch rasches Eindampfen zur Krystallisation gebracht, so schiesst daraus das Monokaliummanganat in langen rhombischen Säulen an. Diese sind dunkel purpurfarben, metallisch glänzend und mit dem Kaliumchloret: $K\,Cl\,O_4$ (überchlorsaurem Kali) isomorph.

Wir begegnen hier einem ganz merkwürdigen Fall von Isomorphie. Es mag schon auffallend sein, dass das Kaliumchromat: $K_2\,(Cr_2)\,O_4$ und Kaliummanganat: $K_2\,(Mn_2)\,O_4$ mit dem Kaliumsulfat: $K_2\,S\,O_4$ isomorph ist, allein wir können hier immer annehmen, dass die 2 Mgte. des monodigen Chroms und Mangans dieselbe Function haben, wie 1 Mgt. des diodigen Schwefels, wie wir diess bei Vertretung der elektronegativen Diode durch elektronegative Monode schon häufig beobachteten. Wenn wir aber das Kaliumchloret: $K\,Cl\,O_4$ mit dem ihm isomorphen Monokaliummanganat: $K\,(Mn_2)\,O_4$ vergleichen, so finden wir, dass hier 2 Mgte. des elektropositiven monodigen Mangans dieselbe Function hätten, wie 1 Mgt. des elektronegativen monodigen Chlors. — Beide Salze, das Kaliumchloret und Monokaliummanganat, krystallisiren in allen Verhältnissen zusammen, so dass die daraus hervorgehenden Salze durch die generelle Formel: $K\,(Cl_n\,(Mn_2)_{1-n})\,O_4$ bezeichnet werden können. Die Isomorphie in Betreff dieser Salze ist also eine vollständige. — Es ist möglich, dass die gleiche Krystallform des Kaliumchlorets und Monokaliummanganats nach unsern heutigen Begriffen nur eine zufällige ist, und dass die Salze in keinem weitern Zusammenhang mit einander stehen. Merkwürdig aber bleibt die Thatsache immer, und ein näheres Studium derselben möchte vielleicht über manche Räthsel Aufschluss geben, welchen wir in Betreff der Zusammensetzung mehrerer Silicate begegnen.

Wie es durch die Isomorphie des Kaliumchromats und Kaliummanganats mit dem Kaliumsulfat gerechtfertigt ist, dass wir beide Salze als diodig (zweibasisch) betrachten, erblicken wir in der Isomorphie des Monokaliummanganats mit dem Kaliumchloret einen Grund, weshalb wir ersteres Salz als monodig (einbasisch) auffassen.

Das Monokaliummanganat ist in 16 Gwthn. Wasser löslich; die geringste Menge dieser Lösung färbt eine beträchtliche Menge Wasser intensiv roth. Eine sehr interessante Eigenschaft der wässrigen Lösung ist, dass sie durch

Kaliumhydrat unter Oxygenentwicklung wieder in Kaliummanganat übergeht und deshalb grün wird: $2\,KMn_2O_4$ u. $2\,KH,O$ geb. $2\,K_2Mn_2O_4$ u. H_2O u. O.

Das Salz ist ein äusserst energisches Oxydationsmittel, und wird deshalb auch von allen reducirenden Substanzen zersetzt. Es findet dieser Eigenschaft wegen in den Laboratorien häufig Anwendung und ist besonders für die Analyse von Wichtigkeit.

Durch Hitze wird das Monokaliummanganat zersetzt. Es bildet sich das entsprechende Kaliumsalz und Monohydriummanganat: $H\,Mn_2O_4$ bleibt mit rother Farbe in Lösung: welches je nach der Temperatur oder der Concentration mehr oder weniger zersetzbar ist.

Das **Mononatriummanganat** ist dem vorigen ganz ähnlich; aber seiner leichten Löslichkeit wegen nicht krystallisirbar.

Das **Monammoniummanganat:** $(H_4N)\,Mn_2O_4$ ist krystallisirbar. — Es wird durch Wechselzersetzung von Ammoniumchlorürlösung und Monosilbermanganat erhalten, wobei lösliches Monammoniummanganat und unlösliches Silberchlorür entsteht. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen.

Auf ganz ähnliche Weise werden die Monomanganate des Bariums, Strontiums und Calciums erhalten. Die beiden letztern sind zerfliesslich und nicht krystallisirbar; das Bariumsalz dagegen schiesst aus der Lösung in schönen Krystallen an und ist auch deshalb von Interesse, weil es das Material zur Darstellung des reinen Monohydriummanganats ist. — Wird nämlich die Lösung des Bariumsalzes mit Hydriumsulfat versetzt, so scheidet sich Bariumsulfat ab und in Lösung bleibt das Monohydriummanganat. Die Lösung des Monohydriummanganats ist bei auffallendem Licht dunkel karminroth, bei durchfallendem dunkelviolett. Die möglichst concentrirte Lösung kann ohne Zersetzung zu erleiden mehrere Stunden gekocht werden. Die verdünnte Lösung zersetzt sich unter dem Einfluss des Lichts und beim Erwärmen. Es entweicht Oxygen und braunes, wasserhaltiges Manganmonoxyd scheidet sich aus. — Gegen reducirende Substanzen verhält es sich wie die Monomanganate überhaupt. — Die Lösung kann übrigens auch durch Behandeln des grünen unlöslichen Bariummanganats: $Ba_2Mn_2O_4$ mit verdünntem Hydriumsulfat erhalten werden. In diesem Falle entsteht zunächst Hydriummanganat: $H_2Mn_2O_4$, welches aber sogleich in Manganmonoxyd und Monohydriummanganat zerfällt.

Mischungsgewicht des Mangans. Es wurde unter andern durch die Analyse des Manganchlorürs bestimmt. Es wurde das Manganochlorür in einem Strome von Hydriumchlorürgas entwässert, eine abgewogene Menge des so entwässerten Chlorürs in Wasser gelöst und durch Silbernitrat die in ihm enthaltene Menge des Chlors bestimmt. Auf diese Weise wurde das Mischungsgewicht als 27,56 gefunden, wofür wir jedoch in Anbetracht anderer Bestimmungen als Mittel 27,6 setzen.

Eisen.

Mgt: 28 = Fe; Atgt: 28 = [*Fe*].

Syn. **Ferrum.**

Vorkommen. Das Eisen, das wichtigste aller Metalle, kommt in der Natur sehr verbreitet vor. Die wichtigsten Verbindungen des Eisens sind verschiedene Oxyde und Sulfide, das Eisenhydrat, Carbonat und mehrere Silicate. Fast alle in der Natur vorkommenden Silicate anderer Metalle enthalten mehr oder weniger Eisen. Dadurch wird das Eisen Bestandtheil fast aller Gebirgsarten und der durch Verwitterung daraus hervorgegangenen Ackererde. Aus dieser geht es in die Pflanzen über und ist daher ein nie fehlender Bestandtheil ihrer Aschen. Besonders ausgezeichnet durch seinen Eisengehalt ist der grüne Farbstoff der Pflanzen. — Wie in dem pflanzlichen Organismus, ist das Eisen auch im thierischen in geringer Menge enthalten. Ausgezeichnet durch seinen Eisengehalt ist der rothe Farbstoff des Blutes.

Das Eisen findet sich auch, jedoch verhältnissmässig nur höchst spärlich, im isolirten Zustand, d. h. als Element — Man unterscheidet nach seinem Vorkommen zwei Arten; das Meteoreisen, welches aus dem Himmelsraum auf die Erde gelangt und das auf der Erde selbst vorkommende gediegene Eisen, welches zum Unterschied von dem vorigen terrestrisches Eisen genannt wird.

Das terrestrische Eisen ist höchst selten, und bis in die neueste Zeit wurde sein Vorkommen ganz und gar in Abrede gestellt. Hauptsächlich findet es sich bei Canaan in Nordamerika. — Etwas häufiger, jedoch immer noch als grosse Seltenheit, findet sich das Meteoreisen.

Geschichte. Das Eisen war schon im hohen Alterthum bekannt, aber wegen der grossen Schwierigkeiten, welche seine Darstellung darbot, musste seine Anwendung eine beschränkte bleiben. — Erst durch die successive Verbesserung in der Darstellung gewann es an Wichtigkeit. Die Verbesserung in der Darstellung und die Bedeutung desselben für die Industrie hielten stets gleichen Schritt, da sie sich gegenseitig bedingen. Gegenwärtig wird das Eisen in ungeheuren Massen dargestellt, und unstreitig ist der Zustand des mechanischen Theils der heutigen Industrie ganz und gar von der verbesserten Eisenproduction abhängig.

Gewinnung. Diejenigen natürlichen Verbindungen des Eisens, aus welchen dasselbe im Grossen gewonnen wird, werden unter den allgemeinen Namen Eisenerze zusammengefasst. Es sind diess besonders die verschiedenen Oxyde, das Hydrat und Carbonat des Eisens. Die Gewinnung aus diesen verschiedenen Verbindungen ist im Wesentlichen dieselbe, da das Hydrat und Carbonat während der Operation in Oxyd übergehen.

Das Eisen wird aus seinen Erzen durch Reduction mittels Kohlen (Coaks, Steinkohlen) erhalten. Diese Reduction geschieht in grossen oft 50′ hohen und 20′ im Durchmesser haltenden Oefen, den sogenannten Hohöfen. Die Erze werden von oben mit dem Brennmaterial schichtweise eingetragen. Die zum Verbrennen nöthige Luft wird unten durch ein Gebläse unter ziemlich

starkem Druck eingeführt. In der Nähe der Oeffnungen, Düsen, durch welche die Luft eingepresst wird, ist natürlich die grösste Hitze; aber das Eisen wird schon früher als es zu dieser Stelle kommt, durch das aufsteigende Carbonmonoxydgas reducirt. Da aber die Erze nicht rein, sondern stets mit mehr oder weniger Sand und Thon untermengt sind, welche sehr schwer schmelzbar sind, so bleibt durch dieselben das reducirte Eisen vertheilt, und kann nicht ohne Weiteres als homogenes Ganzes erhalten werden. — Um diess zu ermöglichen, werden den Eisenerzen sogenannte Zuschläge beigemengt, deren Hauptbestandtheile Kalk und je nach Umständen gewisse Silicate sind, wodurch die Möglichkeit zur Bildung von leichter schmelzbaren Thon-Kalksilicaten gegeben ist. Die Bildung und Schmelzung dieser Silicate findet in der Gegend der Oeffnung für die einströmende Luft statt. Die Hitze an dieser Stelle ist so gross, dass das metallische Eisen sich mit einem Theil des Carbons des Brennmaterials chemisch vereinigt. Diese Aufnahme von Carbon ist für den ganzen Process von der grössten Wichtigkeit; denn das reine Eisen ist so schwer schmelzbar, dass es sich nicht zu einer Masse vereinigen würde. Durch die Aufnahme von Carbon wird es leichter schmelzbar und sammelt sich daher auf dem Bodem des Ofens in flüssiger Form an, bedeckt von den ebenfalls geschmolzenen Silicaten, den Schlacken. — Der Ofen ist so eingerichtet, dass die Schlacken immer abfliessen können, und das Eisen, wenn es sich in hinreichender Menge angesammelt hat, abgelassen werden kann, während von oben immer wieder von Neuem, abwechselnd Schichten von Erz mit Zuschlag und Brennmaterial, nachgefüllt werden. Der einmal angeheitzte Ofen bleibt auf diese Weise so lange im Gange, bis er schadhaft gegeworden ist und des Umbaues bedarf, welches jedoch oft erst nach Verlauf von zwei Jahren nothwendig wird.

Das so erhaltene Eisen führt den Namen Roheisen, oder auch, weil es in diesem Zustande häufig direct zu Gusswaaren verwandelt wird, Gusseisen.

Das Roheisen ist keineswegs rein, sondern enthält neben etwas Silicium und Phosphor wesentliche Mengen von Carbon. Je nach dem Gehalt an diesen Bestandtheilen und besonders nach der Art, wie das Carbon in ihm enthalten ist, hat das Roheisen sehr verschiedene Eigenschaften. Unter gewissen Verhältnissen scheidet sich nämlich der grösste Theil des Carbons während des Abkühlens aus dem Eisen wieder aus; es entsteht so das graue Roheisen, während wenn das Carbon auch beim Erkalten mit dem Eisen verbunden bleibt, das weisse Roheisen resultirt. Zwischen diesen beiden Hauptarten von Roheisen finden viele Abstufungen statt, welche sich nach ihren Eigenschaften mehr der einen oder andern Art nähern.

Das weisse Roheisen ist zinnweiss, stark glänzend, von krystallinischem Gefüge, sehr hart und sehr spröde. Es enthält am meisten Carbon und zwar in chemischer Verbinbung. Wegen seiner Sprödigkeit ist es sehr zerbrechlich und eignet sich daher nicht zu Gusswaaren; sondern findet hauptsächlich zur Bereitung einer gewissen Stahlsorte (s. weiter unten) Anwendung.

Das graue Roheisen ist ebenfalls reich an Carbon, enthält aber nur den geringsten Theil desselben in chemischer Verbindung; der grösste Theil

ist ihm nur mechanisch, in Form von Graphit, beigemengt. Es ist wahrscheinlich, dass, so lange das Roheisen geschmolzen ist, alles Carbon chemisch mit dem Eisen verbunden ist, und dass es sich erst beim Erkalten daraus abscheidet. Beim langsamen Erkalten grosser Massen scheidet sich das Carbon häufig in deutlichen Krystallen aus (Hohofengraphit).

Obgleich man in der Praxis die Erzeugung der einen oder andern Roheisensorte völlig in der Gewalt hat, so lässt sich doch in theoretischer Beziehung noch gar nichts über die Umstände sagen, wodurch eigentlich die Verschiedenheit veranlasst wird. Grossen Einfluss auf die Bildung der einen oder andern Sorte hat augenscheinlich die Art der Erstarrung des geschmolzenen Roheisens; denn lässt man solches Roheisen, welches unter gewöhnlichen Verhältnissen erstarrend, weisses Roheisen liefert, nur sehr langsam erkalten, so scheidet sich aus ihm ebenfalls Carbon aus, d. h. es geht in graues Roheisen über. Umgekehrt geht geschmolzenes graues Roheisen, wenn es sehr schnell abgekühlt wird, beim Erstarren in weisses Roheisen über, ein Verhalten, welches sogar in der Technik nutzbar gemacht wird.

Das graue Roheisen, das Gusseisen im engern Sinne, ist zwar ebenfalls spröde, lässt sich aber bohren, feilen, drehen (manche Sorten sind sogar bis zu einem gewissen Grad hämmerbar) füllt beim Giessen, was beim weissen Roheisen durchaus nicht der Fall ist, die Form sehr gut aus und eignet sich so ganz besonders zu Gusswaaren.

In beiden Sorten von Roheisen wechselt der Carbongehalt zwischen 3 und 5 %, von welchem das im grauen Roheisen bloss bis zu höchstens 2 % als chemisch gebunden betrachtet werden kann. Wird das Roheisen mit Hydriumsalzen behandelt, so entwickelt sich Hydrium und das Carbon, welches mit dem Eisen chemisch verbunden ist, vereinigt sich in statu nascendi mit einem Theil des Hydriums zu Hydriumcarbüren, während das als Graphit vorhandene Carbon unverändert zurück bleibt.

Das Roheisen erweicht in der Rothglühhitze, lässt sich aber durchaus nicht schmieden. Diese wichtige Eigenschaft erhält es erst, wenn ihm der grösste Theil des Carbons entzogen wird, wodurch es in Schmiedeeisen oder Stabeisen übergeht.

Das Schmiedeeisen wird aus dem Roheisen nach zwei verschiedenen aber in ihrem Wesen gleichen Methoden erhalten. Sie beruhen darauf, dass das Roheisen im geschmolzenen oder weichen Zustand mit dem Oxygen der Luft in Berührung gebracht wird. Hierdurch wird zunächst ein Theil des Carbons und Siliciums direct oxydirt; nebenbei erstreckt sich aber die Oxydation auch auf einen Theil des Eisens. Die Operation wird nun so geleitet, dass das oxydirte Eisen immer wieder mit noch carbonhaltigem in Berührung kommt. Das Oxygen des Oxyds tritt dann an das Carbon und das Silicium des Roheisens, wodurch dieses entkohlt, das Oxyd aber selbst wieder reducirt wird. Das Carbon entweicht als Carbonmonoxyd und das gebildete Siliciumdioxyd vereinigt sich mit einem Theil des Eisenoxyds zu leicht schmelzbaren Eisensilicaten. In dem Maasse, als die Entkohlung vorschreitet, wird das zurückbleibende Eisen schwerer schmelzbar und geht endlich in eine ganz steife knetbare Masse über. Aus dieser werden nun unter Hämmern oder

Walzwerken die eingeschlossenen Silicate (Schlacken) ausgepresst; wodurch das Schmiedeeisen in homogenen Massen erhalten wird.

Nach der ältern Methode, Frischprocess genannt, wird das Roheisen, mit Kohlen gemengt, auf dazu eigens construirten Heerden, den Frischheerden, mehrmals vor dem Gebläse behandelt.

Nach dem neuern Verfahren, dem Puddlingsprocess, wird das Roheisen in Flammöfen (Puddlingsöfen) bis zum Schmelzen erhitzt und nun bei wohl regulirtem Luftzutritt, durch Durcharbeiten der Masse mit eisernen Stangen, die Entkohlung und Entkieselung bewirkt.

Das Schmiedeeisen ist lichtgrau, in hohem Grade politurfähig, nach dem Schmieden von fasrig krystallinischem Gefüge und zackigem Bruch; sehr zähe und geschmeidig und dabei ziemlich hart. Es lässt sich zu dünnen Platten ausschlagen oder walzen und zu den feinsten Drähten ausziehen; erweicht in der Glühhitze und lässt sich in der Weissglühhitze durch Aneinanderpressen vereinigen, schweissen; erst in den höchsten Hitzegraden schmelzbar. Durch anhaltendes starkes Erschüttern wird auch das fasrige Schmiedeeisen schon in der Kälte nach und nach körnig krystallinisch und hat dann eine bedeutend geringere Festigkeit. — Das Schmiedeeisen enthält noch gegen $\frac{1}{4}$ Proc. Carbon nebst Spuren von Mangan und Silicium.

Eine dritte wichtige Sorte des Eisens ist der Stahl. Nach seinen Eigenschaften und seinem Carbongehalt steht er in der Mitte zwischen Roheisen und Schmiedeeisen und kann aus beiden erhalten werden; aus dem ersten durch theilweises Entziehen des Carbons, aus dem letztern durch Zuführung desselben.

Nicht alle Roheisensorten eignen sich gleich gut zur Bereitung des Stahls. Das geeignetste ist das weisse Roheisen. Es wird vor dem Gebläse, ähnlich wie beim Frischprocess, theilweise decarbonisirt. Der so erhaltene Stahl führt den Namen Rohstahl.

Aus dem Schmiedeeisen erhält man den Stahl durch tagelanges Glühen des erstern zwischen Kohlenpulver in verschlossenen Räumen. Es findet hierbei Aufnahme von Carbon statt. Der auf diese Weise erhaltene Stahl führt die Namen Cementstahl oder Brennstahl. Der Stahl wird, um ihn durch die ganze Masse hindurch gleichförmig zu machen, zuweilen geschmolzen und heisst dann Gussstahl. — Der damascirte Stahl wird durch Zusammenschmieden verschiedener Stahlsorten erhalten. Er zeigt dann auf den polirten Flächen, wenn er mit Säuren geätzt wird, die bekannte Damascirung.

Der Stahl ist grauweiss, sehr feinkörnig, von durchaus nicht fasrigem Gefüge und in hohem Grade politurfähig. Seine wichtigste Eigenschaft ist, dass er nach dem Glühen und plötzlichen Abkühlen eine grosse Härte annimmt, spröde wird, aber dennoch sehr elastisch bleibt. (Härten des Stahls). Beim langsamen Abkühlen bleibt der Stahl geschmeidig und ist dann wenig härter als das Eisen. Beim Erhitzen an der Luft läuft er mit verschiedenen bei zunehmender Hitze wechselnden Farben an, nach welchen der Grad seiner Härte und Elasticität bestimmt werden kann. — Er schmilzt leichter als Schmiedeeisen, aber schwieriger als Roheisen. — Der Stahl hat die höchst

merkwürdige und wichtige Eigenschaft nach dem Härten zum bleibenden Magnet zu werden.

Chemisch reines Eisen. Diess kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Man schmilzt, um dem Eisen die letzte Spur von Carbon zu entziehen, entweder möglichst reines Schmiedeeisen (Claviersaitendraht) und reines Eisenoxyd unter einer Decke von Glas zusammen, oder man leitet über rothglühendes Eisenoxyd einen Strom Hydriumgas. Es wird dem Eisenoxyd unter Wasserbildung sämmtliches Oxygen entzogen und reines metallisches Eisen bleibt zurück. Man bringt das Eisenoxyd in eine Glasröhre, welche in einem *Liebig*'schen Ofen liegt, Fig. 155, und erhitzt dieselbe, nachdem aus ihr die Luft durch das Hydriumgas verdrängt ist, bis zum Glühen. Das entstehende Wasser sammelt sich grösstentheils in dem als Vorlage dienenenden Kölbchen an. Nachdem sämmtliches Eisenoxyd reducirt ist, entfernt man die Kohlen und lässt das Eisen, ohne den Hydriumgasstrom zu unterbrechen, erkalten. Das Eisen muss nach dem Erkalten in einem wohl verschliessbaren trocknen Gefäss aufbewahrt werden.

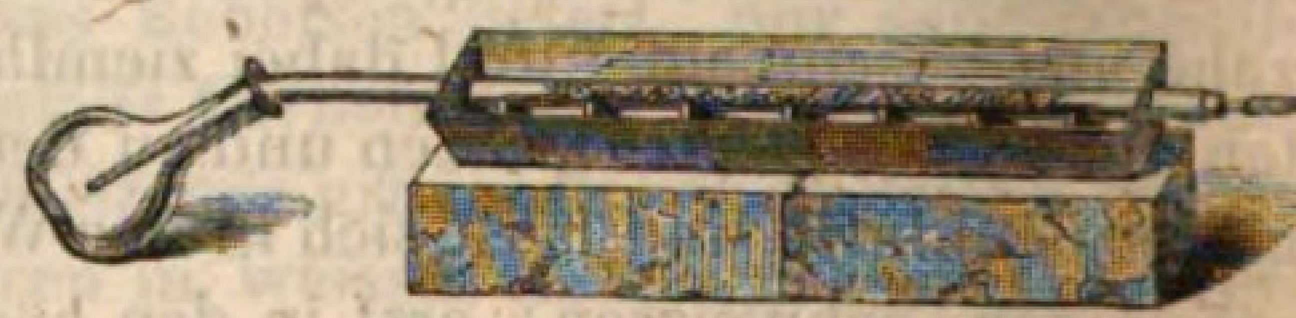


Fig. 155.

Eigenschaften. Das nach der ersten Methode erhaltene Eisen besitzt eine fast silberweisse Farbe, ist auf dem Bruch krystallinisch und gehört zu den am schwierigsten schmelzbaren Metallen; erst in den höchsten Temperaturen flüchtig, wird vom Magnete angezogen, nimmt aber keinen bleibenden Magnetismus an. An trockner Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Das durch Hydrium bei möglichst niedriger Temperatur reducirte Eisen ist ein schwarzgraues Pulver, welches die Elektricität nicht leitet und ungemein leicht oxydirbar ist. Kommt es vor dem völligen Erkalten mit der Luft in Berührung, so entzündet es sich und verbrennt zu Eisenoxyd. Das in höherer Hitze durch Hydrium reducirte Eisen ist von hellerer Farbe, dichter und an der Luft weniger oxydirbar.

Wird das Eisen an der Luft erhitzt, so oxydirt es sich. In Oxygengas verbrennt es unter glänzendem Funkensprühen zu Ferroferridoxür (s. S. 81 Figur 28). Erhitzt man eine Uhrfeder durch eine Weingeistflamme, welche durch einem Gasometer entströmendes Oxygengas angefacht wird, zum Glühen, so verbrennt auch hier das Eisen, wenn man die Flamme entfernt und den glühenden Theil der Feder in den Oxygengasstrom bringt, unter lebhaftem Funkensprühen. Das Funkensprühen beim Schmieden des Eisens beruht auf derselben Erscheinung. Mit Chlor, Brom etc. vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Gegen reines Wasser verhält es sich bei gewöhnlicher Temperatur indifferent, ist aber zu gleicher Zeit Oxygen und Carbondioxyd vorhanden, so läuft es bald an und geht nach und nach in braunes voluminöses Hydrat, Eisenrost, über. Auf diesem Hergang beruht auch die Veränderung, welche Eisen an der Luft erleidet, das Rosten des Eisens. In der Glühhitze wird das Wasser von Eisen unter Entwicklung von Hydrium und Bildung von Ferroferridoxür zersetzt. Näheres hierüber weiter unten. —

Aus den Hydriumsalzen wird durch Eisen das Hydrium unter Bildung der entsprechenden Eisensalze deplacirt.

a. Eisen und die elektronegativen Monode.

α. Mit Chlor.

Das Eisen vereinigt sich mit Chlor nach zwei verschiedenen Verhältnissen. Die eine der Verbindungen enthält auf 1 Mgt. Eisen 1 Mgt. Chlor. Wir geben ihr die Formel: Fe Cl und nennen sie Eisenchlorür oder Ferrochlorür. Die zweite Verbindung enthält auf 2 Mgte. Eisen 3 Mgte. Chlor. Wir geben ihr nach den Seite 464 besprochenen Gründen die Formel: $Fe_4\,Cl_6$ und nennen sie Eisenchlorid, oder als Chlorür aufgefasst die Formel: Fe' Cl, worin das Eisen mit dem kleinen Aequivalent: Fe' = 18,7 angenommen ist, und nennen die Verbindung danach Ferridchlorür.

Ferrochlorür: Fe Cl; Eisenchlorür: [*Fe Cl*]. Leitet man über in einer Röhre erhitztes Eisen Hydriumchlorürgas, so bildet sich unter Freiwerden des Hydriums gasförmiges Ferrochlorür, welches sich in dem kältern Theil der Röhre zu weissen talkartigen Schuppen condensirt.

Das Ferrochlorür vereinigt sich unter starker Erhitzung mit 2 Mgtn. Wasser zu: Fe Cl + 2 H_2O und ist dann in Wasser sehr leicht löslich, an der Luft zerfliesslich. (Auch in Alkohol leicht löslich). Aus der concentrirten wässrigen Lösung schiesst das Salz in Krystallen mit 2 Mgtn. Wasser an. Die wässrige Lösung wird einfach durch Behandeln von Eisen mit wässrigem Hydriumchlorür (hier ebenfalls unter Deplacirung des Hydriums) erhalten. Die Lösung, sowie die Krystalle des Chlorürs müssen unter Luftabschluss aufbewahrt werden. Bei Zutritt von Oxygen gehen sie in ein Gemenge eines Oxychlorürs und Ferridchlorürs über.

Leitet man über in einer Röhre erhitztes sublimirtes Ferrochlorür einen Strom von Hydriumgas, so entsteht Hydriumchlorür und die Röhre überzieht sich im Innern mit einer glänzenden Schicht von metallischem krystallinischen Eisen, zuweilen bilden sich sogar wohl ausgebildete Krystalle. — Wie wir so eben sahen, ist, wenn das Eisen mit dem Hydriumchlorür in Wechselwirkung tritt, das Umgekehrte der Fall, indem unter diesen Umständen das elektropositivere Eisen das weniger elektropositive Hydrium deplacirt. Würden die chemischen Verbindungen bloss nach dem elektrischen Verhalten vor sich gehen, so müsste man annehmen, dass in der Hitze das Hydrium elektropositiver wäre, als das Eisen, während bei gewöhnlicher Temperatur das Gegentheil der Fall sei; allein es ist schon S. 71 beim Hydriumiodür hervorgehoben worden, dass nicht dieses Verhalten allein bei den chemischen Processen in Betracht kommt, sondern auch die Eigenschaften der neu entstehenden Verbindungen, sowie die Art und Weise, wie die Körper auf einander einwirken; denn nicht bloss in der Kälte wird das Hydrium des Hydriumchlorürs durch das Eisen deplacirt, sondern sogar bei derselben Temperatur, bei welcher das Hydrium aus dem Eisenchlorür das Eisen ausscheidet, kann unter Umständen, (siehe oben Bildung des sublimirten Ferrochlorürs) durch das Eisen aus dem Hydriumchlorür das Hydrium verdrängt werden, indem Eisenchlorür entsteht.

In diesen Fällen ist der chemische Process ähnlich wie unter No. 5 und 6 Seite 173 durch die sogenannte Massenwirkung bedingt. Wenn nämlich über Eisenchlorür das Hydriumgas geleitet wird, so wird durch den Gasstrom jede Spur des gebildeten Hydriumchlorürs sogleich von dem ausgeschiedenen Eisen entfernt und es kann also nicht auf dasselbe zurück wirken. Anders würde sich die Sache verhalten, wenn man das Eisenchlorür mit einem gegebenen Quantum Hydrium erhitzte, ohne dass das gebildete Hydriumchlorür entfernt würde. Unter diesen Umständen würde das Hydriumchlorür auf das abgeschiedene Eisen zurückwirken, und es ist klar, dass die Quantität des ausgeschiedenen Eisens in diesem Falle abhängig sein würde von dem bestimmten elektrischen Unterschied der beiden Metalle, von der Temperatur, bei welcher die Körper auf einander einwirken, und von dem Massenverhältniss der beiden Metalle. Dadurch, dass das strömende Hydriumgas das gebildete Hydriumchlorür sogleich von dem ausgeschiedenen Eisen entfernt, wird dasselbe erreicht, als ob auf das Eisenchlorür eine unendlich grosse Menge Hydrium einwirkt, und es muss deshalb, wie es auch in der That der Fall ist, vollständige Zersetzung des Eisenchlorürs erfolgen. — Dieselbe Betrachtung lässt sich umgekehrt auf den Process anwenden, wenn mit einer gegebenen Menge Hydriumchlorür metallisches Eisen in Wechselwirkung tritt. Da bei gewöhnlicher Temperatur, wie wir wissen, das Hydrium nicht das Eisenchlorür zersetzt, so ist klar, dass wenn unter diesen Umständen Hydriumchlorür und Eisen in Wechselwirkung treten, die ganze dem Eisen aequivalente Menge Hydrium abgeschieden wird. Anders wird sich aber die Sache in der Hitze verhalten, denn dort wissen wir, dass das frei gewordene Hydrium auf das gebildete Eisenchlorür zurückwirkt, indem es daraus das Eisen frei macht. Es wird also auch hier das Ende der chemischen Reaction nicht bloss von der elektrischen Differenz der beiden Metalle, sondern von der Temperatur und Massenwirkung abhängig sein, da ein Zeitpunkt kommen muss, wo sich das Hydrium und Hydriumchlorür gegen das Ferrochlorür und Eisen das Gleichgewicht halten werden.

Kalium-Ferrochlorür: $(K_{1/2}Fe_{1/2})Cl$ oder $KCl + FeCl$ oder $KFe(Cl_2)$. Dieses Salz schiesst aus einer Lösung von Kalium- und Ferrochlorür in Krystallen an. — Ihm ganz ähnlich ist das

Ammonium-Ferrochlorür: $((H_4N)_{1/2}Fe_{1/2})Cl$ oder $(H_4N)Cl + FeCl$. Wird die Lösung von Ferrochlorür mit Ammoniumhydrat versetzt, so wird nur ein Theil des Eisens als Ferrohydrat gefällt, indem durch das entstehende Ammoniumchlorür sich Ammonium-Ferrochlorür bildet, welches wie die analoge Magnium-Ammoniumverbindung durch Ammoniumhydrat nicht zersetzt wird. Versetzt man daher die Ferrochlorürlösung vor der Zugabe des Ammoniumhydrats mit Ammoniumchlorür, so wird, da sich nun das Doppelchlorür gebildet hat, durch Ammoniumhydrat kein Niederschlag von Ferrohydrat erzeugt. (Vorausgesetzt dass der Zutritt von Oxygen vollkommen ausgeschlossen ist. Näheres hierüber beim Ferro-Ferridhydrat).

Nitrogenmonoxyd wird von der Lösung des Ferrochlorürs, wie von allen Ferrosalzen mit tief dunkelbrauner Farbe aufgenommen. — Ueber die dadurch entstandene Verbindung ist nichts mit Sicherheit bekannt.

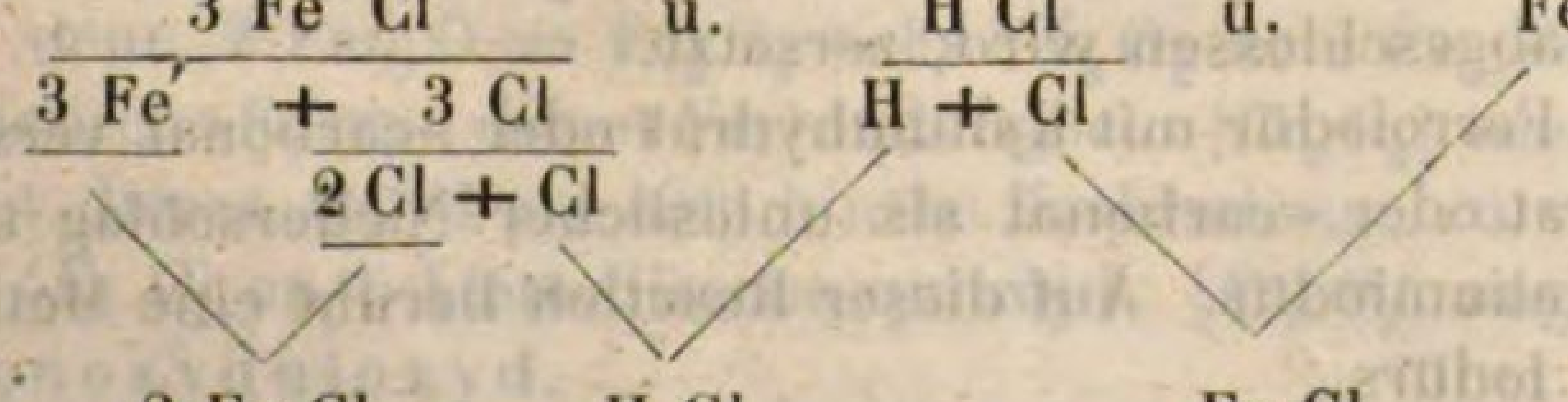
Eisenchlorid: Fe_4Cl_6; **Ferridchlorür:** Fe′ Cl; Eisensesquichlorid: [Fe_2Cl_3]. Es wird durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von Chlorgas erhalten. Ist die Reaction durch mässiges Erwärmen eingeleitet, so geht die weitere Bildung des Chlorids unter beträchtlicher Erhitzung von selbst vor sich und das gasförmig auftretende Chlorid condensirt sich in dem kältern Theil des Apparats zu metallisch glänzenden grauschwarzen Flittern. Das Ferridchlorür ist schon bei wenig über 100° flüchtig. Die Dichte des Eisenchloridgases ist: 162,5. Durch den Versuch wurde sie als 164,6 (auf Luft = 1 bezogen als 11,39) gefunden. Näheres hierüber sowie über die Formel des Eisenchlorids siehe oben Seite 461.

Das Eisenchlorid zerfliesst an der Luft und vereinigt sich unter starker Erhitzung mit 6 Mgtn. Wasser. Diese Verbindung ist in Wasser ungemein leicht mit braungelber Farbe löslich. Wird die wässrige Lösung im Wasserbade bis zu einem gewissen Grad eingedampft, so erstarrt sie zu einer strahlig krystallinischen gelben Masse, welcher die Formel: $Fe_4Cl_6 + 12 H_2O$ entspricht. Diese Krystalle für sich, sowie in wässriger Lösung, zeigen alle Eigenschaften der gewöhnlichen Chlorüre. Führen wir in die Formel dieser Verbindung statt der 4 Mgte. Eisen das kleine Aequivalent des Eisens: $Fe_{2/3}$ = Fe′ = 18,7 ein, so wird sie durch 6 theilbar und die Verbindung zeigt sich als Ferridchlorür mit 2 Mgtn. Wasser: $\frac{Fe_4Cl_6 + 12 H_2O}{6} = \frac{Fe'_6Cl_6 + 12 H_2O}{6}$ = Fe′Cl + 2 H_2O.

Wird die Lösung des Eisenchlorids oder Ferridchlorürs bis zur Syrupconsistenz eingedampft und der Ruhe überlassen, so bilden sich Krystalle, welchen die Formeln: $Fe_4Cl_6 + 6 H_2O$ oder Fe′Cl + H_2O entsprechen.

Wird die Lösung des Ferridchlorürs bei intensiverer Hitze als die des Wasserbads eingedampft, oder werden die Krystalle für sich erhitzt, so entweicht mit dem Wasser zugleich Hydriumchlorür. Zuletzt sublimirt mit Hinterlassung eines Oxychlorids der noch unveränderte Theil des Ferridchlorürs als Eisenchlorid.

Bringt man das wasserfreie Ferridchlorür (Eisenchlorid) in eine Glasröhre und erhitzt es in einem Strome von Hydriumgas, so wird ihm unter Bildung von Hydriumchlorür und Ferrochlorür ein Theil des Chlors entzogen: 3 Fe′ Cl u. H geb. H Cl u. 2 Fe Cl oder Fe_4Cl_6 u. 2 H geb. 2 H Cl u. 4 Fe Cl. — Aehnlich ist die Reaction, wenn man auf erhitztes Eisen das Eisenchlorid einwirken lässt: Fe_4Cl_6 u. 2 Fe geb. 6 Fe Cl. — Auch in wässriger Lösung wird das Ferridchlorür durch Eisen und Hydrium in Ferrochlorür übergeführt. Bringt man in die Lösung des Ferridchlorürs metallisches Eisen und fügt man dazu Hydriumchlorür, so beginnt durch den Ueberschuss des letztern sogleich Hydriumgasentwicklung, nach längerer Einwirkung aber geht die gelbe Farbe der Ferridchlorürlösung ins Hellgrüne über, da nun das Ferridchlorür in Ferrochlorür übergeführt ist:



Das wasserhaltige Ferridchlorür erhält man am einfachsten durch Behandlung von Ferridhydrat mit wässrigem Hydriumchlorür, oder durch Behandlung von Eisen mit wässrigem Hydriumchlorür bei Zugabe von Hydriumnitrat, so wie durch Behandlung von nicht zu stark geglühtem Ferridoxür mit wässrigem Hydriumchlorür. Wird die so erhaltene Lösung im Wasserbade concentrirt, so erhält man, wie oben angegeben, das Salz in Krystallen. (Sie müssen in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden). — Fe′H, O u. H Cl giebt H_2O u. Fe′Cl; Fe'_2O u. 2 H Cl geb. H_2O u. 2 Fe′Cl; 2 Fe u. 3 H Cl u. H N O_3 geben 2 H_2 O u. N O u. 3 Fe′Cl.

Versetzt man die Lösung von Ferridchlorür mit der Lösung eines Hydrats, so bildet sich das diesem entsprechende Chlorür und ein unlöslicher brauner Niederschlag von Ferridhydrat: Fe′Cl u. Na H, O giebt Na Cl u. Fe′H, O.

Durch reducirende Körper wird das Ferridchlorür in Ferrochlorür übergeführt. Versetzt man die Lösung von Ferridchlorür mit wässrigem Schwefeldioxyd, welches wir hier wie überhaupt bei allen Reactionen als Hydriumsulfit: $H_2S\,O_3$ betrachten können, so geht das Ferridchlorür unter Bildung von Hydriumchlorür und Hydriumsulfat in Ferrochlorür über: 6 Fe′Cl u. H_2O u. $H_2S\,O_3$ geben $H_2S\,O_4$ u. 2 H Cl u. 4 Fe Cl. — Leitet man in die Lösung von Ferridchlorür Hydriumsulfür, so bildet sich unter Abscheidung von Schwefel Ferrochlorür und Hydriumchlorür: 6 Fe′Cl u. H_2S geb. Su. 2 H Cl u. 4 Fe Cl. Versetzt man rasch eine gesättigte wässrige Lösung von Hydriumsulfür mit einer verdünnten Lösung von Ferridchlorür, so scheidet sich der Schwefel mit intensiver tiefblauer Farbe aus, die aber fast augenblicklich in die gelblich weisse des gewöhnlichen, aus wässriger Lösung ausgeschiedenen Schwfels übergeht.

Die atomistische Formel des sublimirten Eisenchlorids ist: [Fe_2Cl_3]. Die Formeln der beiden wässerhaltigen krystallisirten Eisenchloride sind: [Fe_2Cl_3 + 12 *H O*] und [Fe_2Cl_3 + 6 *H O*]. Das Verhalten des Eisenchlorids zum Natronhydrat [*Na O, H O*] ergiebt sich mit zu Grundelegung der atomistischen Formeln durch das Schema: [$Fe_2\,Cl_3$] u. 3 [*Na O, H O*] geben 3 [*Na Cl*] u. [Fe_2O_3, 3 *H O*].

Das Ferridchlorür findet in wässriger Lösung in der Medicin unter dem Namen *Liquor ferri sesquichlorati*, und in ätherhaltigem Weingeist gelöst als *Spiritus ferri chlorati aethereus* Anwendung.

Ferrobromür: Fe Br; **Ferridbromür:** Fe′Br. Beide Salze sind die vollkommensten Analoga der entsprechenden Chlorverbindungen.

Ferroiodür: Fe I. Wird durch directe Vereinigung der beiden Elemente erhalten. Braune, in höherer Temperatur sublimirbare Masse. In Wasser löslich; aus der Lösung schiessen blassgrüne Krystalle der Formel: Fe I + 2 H_2O an. Die Lösung wird am einfachsten erhalten durch Uebergiessen von Eisen und Iod mit Wasser. — Die Lösung wird, wenn beim Eindampfen nicht die Luft abgeschlossen wird, zersetzt.

Wird das Ferroiodür mit Kaliumhydrat oder -carbonat versetzt, so bildet sich Ferrohydrat oder -carbonat als unlöslicher Niederschlag und in Lösung befindet sich Kaliumiodür. Auf dieser Reaction beruht eine Methode zur Darstellung dieses Iodürs.

Ferridiodür: $Fe'F$. Nur in Lösung bekannt. Durch Behandlung des Ferroiodürs mit Iod erhalten. Beide, das Ferroiodür und Ferridiodür, finden in der Medicin Anwendung.

Ferrofluorür: $Fe\,F$. Wird durch Behandeln von Eisen mit Hydriumfluorür erhalten; in Wasser schwer löslich, krystallinisch.

Ferridfluorür: $Fe'F$. Durch Wechselwirkung von Ferridhydrat und Hydriumfluorür darzustellen; wird beim Abdampfen als fleischrothes krystallinisches Salz erhalten.

Tröpfelt man in eine siedend heisse Lösung von Kaliumfluorür Ferridfluorür, so scheiden sich schwerlösliche Krystalle der Formel: $K_{1/2}Fe'_{1/2}, F$ aus; während wenn das Kaliumfluorür in das Ferridfluorür gegeben wird, Krystalle der Formel: $K_{2/5}Fe'_{3/5}, F$ auftreten.

Ferrosilicofluorid: $Fe_2Si(F_2)_3$. In Wasser leicht löslich, kann in Krystallen erhalten werden.

b. Eisen und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Das Oxygen verbindet sich mit dem Eisen nach mehreren Verhältnissen.

1) Die niedrigste Oxydationsstufe muss nach ihrer Analogie mit den gewöhnlichen Oxüren die Formel: Fe_2O erhalten. Sie entspricht dem Ferrochlorür und wir nennen sie daher Ferrooxür.

Die atomistische Formel dieser Verbindung ist: [*Fe O*]. Sie wird danach, da man eine der höheren Oxydationsstufen mit dem Namen Eisenoxyd belegte, Eisenoxydul genannt. (Vergleiche das Seite 234 Anmerkung und Seite 465 in Betreff der Nomenclatur der beiden Verbindungen Gesagte).

2) Eine andere Oxydationsstufe enthält auf 4 Mgte. Eisen 3 Mgte. Oxygen. Sie ist das Analogon des Aluminiumoxyds, Manganoxyds und Chromoxyds und entspricht dem Eisenchlorid. Wir geben daher dieser Verbindung die Formel: Fe_4O_3 und nennen sie Eisenoxyd. Wird in der Formel dieser Verbindung das kleine Aequivalent des Eisens eingeführt, so geht sie in: Fe'_2O über; denn: $Fe_4O_3 = Fe'_6O_3 = 3\,Fe'_2O$. Nach dieser Formel nennen wir die Verbindung Ferridoxür.

Die atomistische Formel der Verbindung ist: [$Fe_2\,O_3$]. Sie wird, weil man in ihr auf 1 Atom Eisen $1\frac{1}{2}$ Atom Oxygen annimmt, Eisensesquioxyd genannt.

3) Ein drittes Oxyd steht nach seinem Oxygengehalt zwischen dem Ferrooxür und Ferridoxür. Es enthält auf 1 Mgt. Oxygen $1\frac{1}{2}$ Mgte. Eisen. Wir betrachten diese Verbindung als ein Oxür, in welchem ein Theil des Eisens mit dem kleinen Aequivalent enthalten ist und nennen es Ferro-Ferridoxür: $Fe_{1/2}Fe'_{3/2}, O$; denn $2\,Fe_{3/2}O = Fe_3O_2 = Fe\,Fe'_3O_2 = 2\,Fe_{1/2}Fe'_{3/2}, O$.

Die atomistische Formel dieser Verbindung ist: [$Fe_3\,O_4$] oder [$Fe\,O, Fe_2\,O_3$]. Man betrachtet dieses Oxyd als eine binäre Verbindung, in welcher 1 Atom Eisenoxydul: [*Fe O*] an 1 Atom Eisensesquioxyd: [$Fe_2\,O_3$] angelagert ist und nennt es Eisenoxyduloxyd.

Ferrooxür: Fe_2O; Eisenoxydul: [*FeO*]. Es entsteht unter Wasserbildung, wenn Ferridoxür in einem Strome von Hydrium nicht zu stark erhitzt wird: 3 Fe'_2O u. 2 H geben H_2O u. 2 Fe_2O. Es ist nur sehr wenig untersucht; geht beim Erhitzen an der Luft in Ferridoxür über.

Eisenoxyd: Fe_4O_3; **Ferridoxür:** Fe'_2O; Eisensesquioxyd: [Fe_2O_3]. — Entsteht beim Verbrennen von feinzertheiltem Eisen an der Luft; sowie durch Erhitzen des Ferridhydrats und Ferridnitrats: 2 Fe'H, O geben H_2O u. Fe'_2O und 2 $Fe'NO_3$ giebt 2 NO u. 3 O u. F'_2O.

Das Ferridoxür kommt in der Natur als Eisenglanz, Rotheisenstein, Blutstein und Glaskopf in grosser Menge vor und ist für die Gewinnung des Eisens eines der wichtigsten Eisenerze.

Der Eisenglanz findet sich häufig in wohl ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems, ist metallisch glänzend von dunkel stahlgrauer oder bräunlich rother Farbe; leicht zu einem braunrothen Pulver zerreiblich. Specifisches Gewicht 5,25.

Der Rotheisenstein kommt meist in traubigen oder tropfsteinartigen Formen von fasrigem und stenglichem Gefüge vor, ist dunkelbraunroth und giebt ein braunrothes Pulver.

Künstliche Krystalle von Ferridoxür erhält man durch starkes Glühen eines Gemenges von Ferrosulfat und Kaliumchlorür in einem Tiegel; und besonders schön durch Glühen von Ferridchlorür in Wasserdampf: 2 Fe' Cl u. H_2O giebt 2 HCl u. Fe'_2O. — (Man bringt das Ferridchlorür in eine Röhre, erhitzt, leitet nun Wasserdampf dazu und steigert die Hitze nach und nach bis zum Glühen). — Das krystallinische Ferridoxür ist mit dem Aluminidoxür isomorph.

Das durch Glühen von Ferrohydrat, Ferridnitrat und Ferrosulfat erhaltene Ferridoxür ist ein rothbraunes amorphes Pulver. (Wird die Zersetzung des Ferridnitrats bei möglichst niederer Temperatur vorgenommen, so zeigt das Ferridoxür eine schön rothe Farbe). Das in hoher Temperatur dargestellte Oxür hat eine dunkel braunrothe, ins Violette ziehende Farbe.

Durch heftiges Glühen geht das Ferridoxür in Ferro-Ferridoxür: $Fe_{1/2}F'_{3/2}, O$ über. Von Hydriumsalzen wird das Ferridoxür nur sehr schwierig angegriffen, besonders das in der Natur vorkommende und durch starkes Glühen erhaltene. Am besten wird es noch durch eine concentrirte wässrige Lösung von Hydriumchlorür in lösliches Salz übergeführt. Wurde das Ferridoxür vor der Behandlung mit Hydriumsalzen mit Kaliumcarbonat geglüht, so wird es viel leichter in lösliches Ferridsalz verwandelt. (Es hat sich durch das Glühen mit Kaliumcarbonat wahrscheinlich ein Kaliumferridoxür gebildet, was sich mit Hydriumsalzen leichter in Wasser und Ferridsalzen umsetzt).

Das Ferridoxür erleidet als Farbe vielfache Anwendung. — Das durch Glühen des Ferrosulfats erhaltene führt im Handel den Namen Colcothar.

Ferroferridoxür: $Fe_{1/2}F'_{3/2}, O$; Eisenoxyduloxyd: [*FeO*, Fe_2O_3]. Dieses Oxyd kommt in der Natur in wohl ausgebildeten regulären Oktaëdern oder in derben Massen, welche zuweilen beträchtliche Lager bilden, vor. Es ist eines der vorzüglichsten Eisenerze. Als Mineral führt es den Namen

Magneteisenstein; weil es im hohen Grade magnetisch ist. (Die natürlichen Magnete bestehen aus diesem Mineral).

Künstlich, mit wohlausgebildeten Krystallflächen, wird dieses Oxür erhalten, wenn Eisen in einem Strome von Wasserdampf geglüht wird: 3 Fe u. 2 H_2O geben 2 $Fe_{1/2}\,F'_{3/2}$, O u. 4 H. Man bringt in einen Flintenlauf ein Drahtbündel, setzt an das eine Ende eine kleine Retorte, welche Wasser enthält, an das andere Ende eine Gasleitungsröhre an. Man erhitzt nun zunächst den Flintenlauf in einem Ofen Figur 156 bis zur starken Rothgluth und bringt

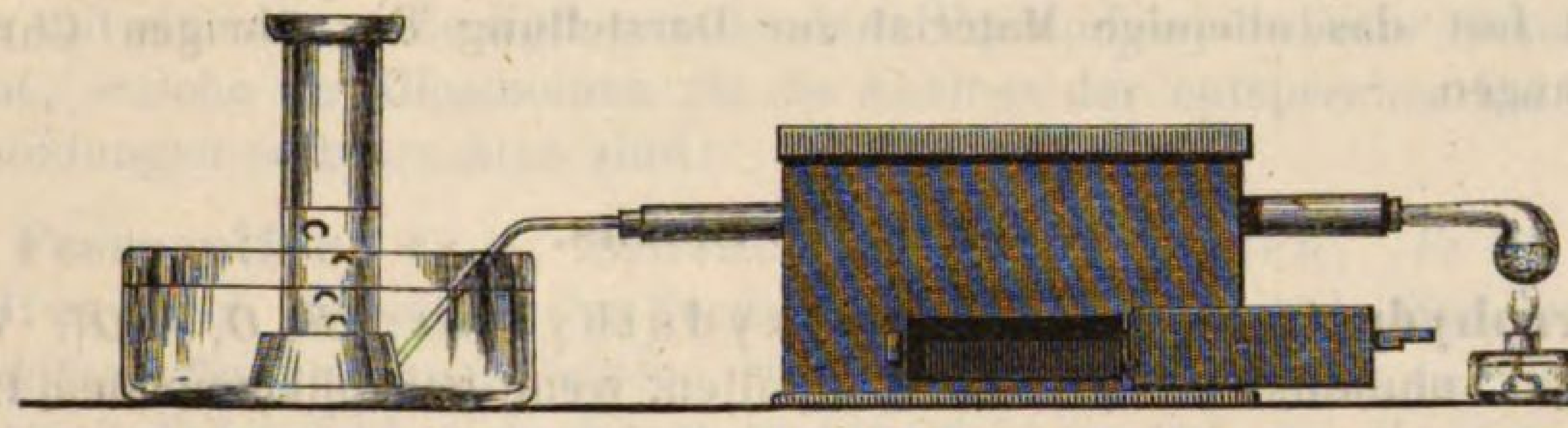


Fig. 156.

hierauf das Wasser zum Kochen. Das sich entwickelnde Hydriumgas kann auf gewöhnliche Weise über Wasser aufgefangen oder durch directes Anzünden an der Mündung der Gasleitungsröhre zur Anschauung gebracht werden. Nimmt man den Drahtbündel nach dem Erkalten aus der Röhre, so zeigt er sich mit einer stark glänzenden krystallinischen Kruste von Ferro-Ferridoxür bedeckt.

Oben Seite 524 wurde gezeigt, dass aus den Eisenoxyden in der Glühhitze durch strömendes Hydriumgas unter Wasserbildung das Eisen abgeschieden wird. Hier sehen wir, dass ganz unter denselben Umständen das Eisen aus strömendem Wassergas das Hydrium abscheidet. Dieses für den ersten Blick auffallende Verhalten lässt sich, wie wir diess oben Seite 525 bei der Betrachtung des Verhaltens des Hydriums zum Ferrochlorür und des Hydriumchlorürs zum Eisen sahen, auch hier auf die Massenwirkung zurückführen, und ganz auf dieselbe Weise, wie diess dort geschehen ist, erklären.

Bringt man eine an einem Ende bis zum starken Glühen erhitzte Uhrfeder rasch in eine mit Oxygen gefüllte Glocke, Figur 157, so verbrennt sie mit lebhaftem Funkensprühen zu Ferro-Ferridoxür. Die Verbrennungstemperatur ist so hoch, dass das Oxür im geschmolzenen Zustand auftritt. Das von der Feder abtropfende Oxür zeigt sich nach dem Erstarren als schwarzgraue blasige Masse.

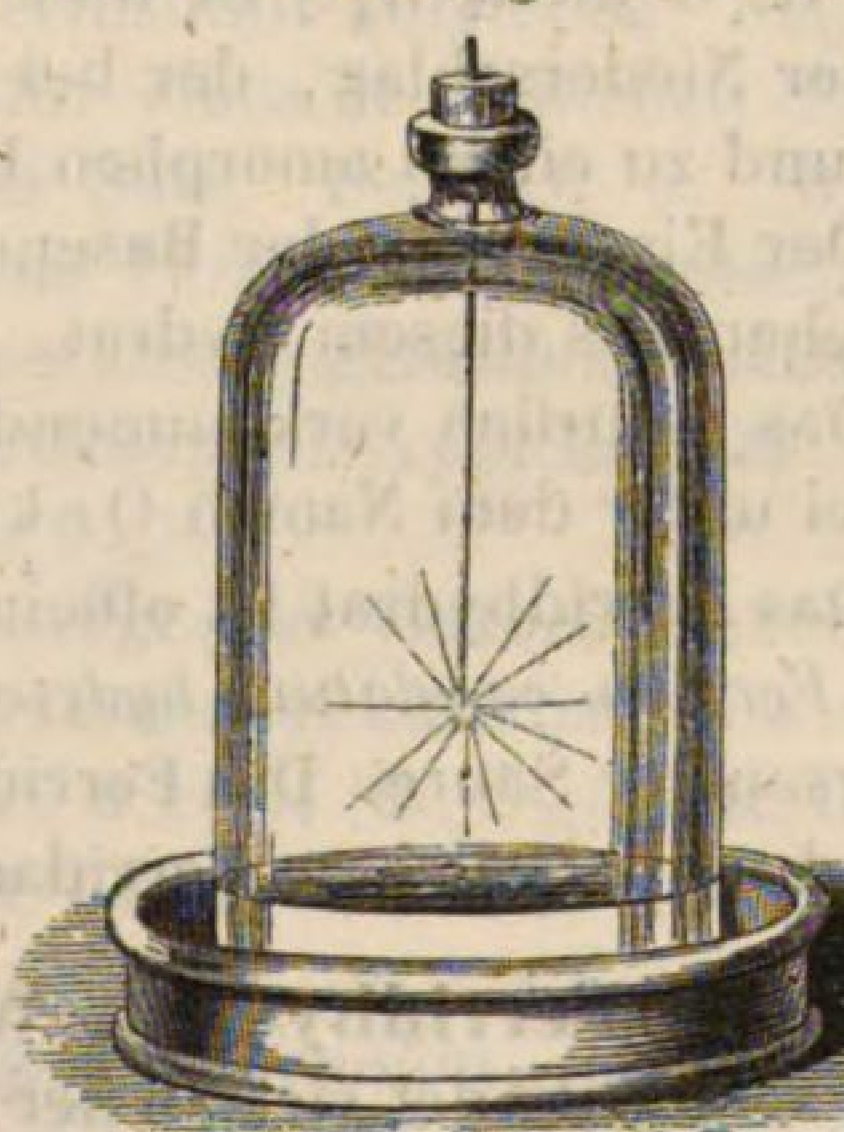


Fig 157.

Der sogenannte Hammerschlag, welcher beim Schmieden des Eisens abfällt, besteht ebenfalls im Wesentlichen aus Ferro-Ferridoxür. Beim Schlagen des weichen Eisens lösen sich kleine Theilchen ab und diese verbrennen während sie die Luft durchfliegen, also gleichsam die Luft vor sich comprimiren, zu krystallinischen Schuppen von Ferro-Ferridoxür.

Ferro-Chromidoxür: $Fe_{1/2}Cr'_{3/2}O$; Chromeisenstein: [*FeO.Cr₂O₃*]. Krystallisirt wie der Magneteisenstein: $Fe_{1/2}Fe'_{3/2}$, O und Spinell: $Mg_{1/2}Mg'_{3/2}$, O in regulären Oktaëdern. Gewöhnlich findet es sich in derben Massen. In der Regel ist ein Theil des Eisens durch Calcium und Magnium, sowie das Chrom durch Aluminium und Eisen (beide mit dem kleinen Aequivalent) vertreten, so dass die Zusammensetzung durch die generelle Formel:

$$(Fe_{1-(n+m)}Mn_n\ Ca_m)\ (Cr'_{1-(p+q)}Fe'_p\ Al'_q)\ O,$$

worin $m + n$ und $p + q < 1$ ist, gegeben werden könnte. Der Chromeisenstein ist fast das alleinige Material zur Darstellung der übrigen Chromverbindungen.

Hydrate des Eisens.

Ferrohydrat: Fe H, O; Eisenoxydulhydrat: [*Fe O, H O*]. Wird als weisser voluminöser Niederschlag erhalten, wenn bei vollkommenem Luftabschluss eine Ferrosalzlösung mit Natriumhydrat (etc.) versetzt wird: Fe Cl u. Na H, O giebt Na Cl u. Fe H, O. — Es nimmt ausserordentlich begierig Oxygen aus der Luft auf und geht zuerst in grünschwarzes Ferro-Ferridhydrat, dann durch weitere Oxydation in braunes Ferridhydrat über. — Selbst bei vollkommenem Luftabschluss bleibt der Niederschlag nicht lange weiss, sondern oxydirt sich, wie diess auch bei der entsprechenden Chromverbindung der Fall ist, auf Kosten des Oxygen des Wassers unter Hydriumentwicklung zu schwarzgrünem Ferro-Ferridhydrat. (Siehe weiter unten).

Ferridhydrat: Fe'H, O: Eisenoxydhydrat: [Fe_2O_3, *H O*]. Findet sich in der Natur als Brauneisenstein und ist eines der wichtigsten Eisenerze. Künstlich wird das Hydrat erhalten durch Wechselzersetzung einer Ferridsalzlösung und eines löslichen Oxürs. Am reinsten erhält man es durch Versetzen einer Lösung von Ferridchlorür und Ammoniumhydrat: Fe'Cl u. (H_4N) H, O giebt H_4N Cl und Fe' H, O. Es ist so erhalten ein brauner voluminöser Niederschlag, der bei langem Verweilen unter Wasser krystallinisch wird und zu einem amorphen braungelben Pulver eintrocknet.

Der Eisenrost, der Raseneisenstein, Eisenocker etc. besteht im Wesentlichen aus diesem Hydrat.

Das natürlich vorkommende Hydrat, so wie das künstliche finden in der Malerei unter dem Namen Ockerfarben vielfach Anwendung.

Das Ferridhydrat ist officinell; das künstlich bereitete in Wasser suspendirte *Ferrum oxydatum hydricum* ist das beste Gegengift bei Vergiftungen mit arseniger Säure. Das Ferridhydrat vereinigt sich nämlich mit dem Arsentrioxyd zu unlöslichem Ferridarsenit.

Ferro-Ferridhydrat. Wird Ferro-Ferridoxür wie Hydriumchlorür behandelt, so befindet sich in der Lösung ein Chlorür, welches als: $(Fe_{1/4}Fe'_{3/4})$ Cl betrachtet werden kann. Versetzt man die Lösung dieses Chlorürs mit der Lösung eines Hydrats, so entsteht ein grünschwarzer Niederschlag, dem wahrscheinlich die Formel: $(Fe_{1/4}Fe'_{3/4})$ H, O zukommt. — Ganz ähnliche Verbindungen werden erhalten, wenn Lösungen, welche Ferro- und Ferridsalze ent-

halten, mit den löslichen Hydraten versetzt werden. In feuchtem Zustand gehen die Ferro-Ferridhydrate bei Luftzutrit sehr schnell in Ferridhydrat über.

Sämmtliche Oxyde und Hydrate des Eisens gehen, wenn sie bei nicht zu hoher Temperatur mit Kalium- oder Natriumnitrat behandelt werden, in die den Manganaten entsprechenden Ferrate über.

β. Mit Schwefel.

Eisen und Schwefel vereinigen sich in der Wärme unter Feuererscheinung mit einander. Es sind verschiedene Verbindungen dieser Elemente bekannt, welche im Allgemeinen als die Analoga der entsprechenden Oxygenverbindungen zu betrachten sind:

Ferrosulfür: Fe_2S; Einfachschwefel-Eisen: [*Fe S*]. — Man erhält es durch Reduction des Ferrosulfats: $Fe_2S\,O_4$ mittels Hydrium in der Glühhitze. Dunkelgraues Pulver. Wird Eisenblech bei nicht zu hoher Temperatur in Schwefeldampf erhitzt, so überzieht es sich mit einer metallischglänzenden Rinde. Eisenfeile mit Schwefel gemengt und angefeuchtet geben bei gewöhnlicher Temperatur schwarzes pulvriges Ferrosulfür. Bei grössern Massen wird die Reaction durch die dabei frei werdende Wärme so energisch, dass das Gemenge theilwese aus dem Gefässe herausgeschleudert wird. (Künstliche Vulcane). — Am gewöhnlichsten wird es durch Zusammenschmelzen von 3 Gwthn. Eisen und 2 Gwthn. Schwefel erhalten: es bildet so eine gelblich graue metallisch glänzende spröde Masse.

Das Ferrosulfür geht, an der Luft erhitzt, durch Oxydation in Ferrosulfat: $Fe_2S\,O_4$ über. Bei raschem und starkem Erhitzen entwickelt sich unter Hinterlassung von Ferridoxür Schwefeldioxyd. (Rösten).

Tritt das Ferrosulfür mit Hydriumsalzen (Säuren) in Wechselwirkung, so entwickelt sich Hydriumsulfür und zurück bleibt das entsprechende Ferrosalz: Fe_2S u. $H_2S\,O_4$ geb. $Fe_2S\,O_4$ u. H_2S. — Es kann daher durch Einleiten von Hydriumsulfür in Ferrosalze nicht Ferrosulfür entstehen. Fügt man aber zu einer solchen Lösung statt Hydriumsulfür eines der löslichen Sulfüre, so entsteht Ferrosulfür und das entsprechende Salz: $Fe_2S\,O_4$ u. $(H_4N)_2S$ giebt $(H_4N)_2S\,O_4$ u. Fe_2S. Das ausgeschiedene Ferrosulfür ist jedoch nicht reines Sulfür, sondern ein Oxysulfhydrat; denn streng genommen haben wir nicht Ammoniumsulfür in Lösung, sondern Ammoniumoxysulfhydrat: Fe Cl u. $(H_4N)\,H, (S_{1/2}O_{1/2})$ giebt H_4N Cl u. Fe, H $(S_{1/2}O_{1/2})$.

Das Ferrooxysulfhydrat tritt als schwarzer, bei grosser Vertheilung schwarzgrüner amorpher Niederschlag auf. — Beim Trocknen bei Luftabschluss spaltet es sich in Wasser und geht in Ferrosulfür über: 2 Fe H $(S_{1/2}O_{1/2})$ geb. H_2O u. Fe_2S. — In feuchtem Zustand nimmt es an der Luft sehr schnell Oxygen auf und geht in ein basisches Trisulfat über.

Das Ferrosulfür, gewöhnlich Schwefeleisen genannt, ist für das Laboratorium von grosser Bedeutung, da es fast ausschliesslich das Material zur Darstellung des Hydriumsulfürs ist.

Eisenmonosulfid: Fe S; Zweifachschwefel-Eisen: [*Fe S₂*]. Das Analogon dieser Verbindung, das Eisenmonoxyd, ist nicht bekannt. — Das

Eisenmonosulfid findet sich in der Natur sehr verbreitet; häufig in ausgezeichneten Krystallen. Es ist dimorph. In Würfeln oder den davon abgeleiten Formen krystallisirt, führt es den Namen Schwefelkies; so kommt es am häufigsten vor. Die zweite Form ist die gerade rhombische Säule; in dieser führt das Mineral den Namen Wasserkies, Speerkies oder auch Strahlkies.

Der Schwefelkies ist vollkommen metallglänzend, messinggelb, sehr hart, von 4,9 bis 5,0 specifischem Gewicht. Wenn nicht sehr fein zertheilt oder mit andern Stoffen gemengt, ist er vollkommen luftbeständig. Der Wasserkies ist ebenfalls metallglänzend, mit ins Graugelbe ziehender Farbe, von 4,6 bis 4,8 specifischem Gewicht; an der Luft viel unbeständiger als der Schwefelkies. Beide Species sind Leiter der Elektricität.

Künstlich kann das Eisenmonosulfid auf verschiedene Weise erhalten werden, z. B. indem man Ferrosulfür mit etwas Schwefel schwach erhitzt, oder in der Hitze einen Strom Hydriumsulfür darüber leitet. Am schönsten wird es aber erhalten, wenn ein Gemenge von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak bis zu einer Temperatur erhitzt wird, wo letzterer zu verdampfen beginnt. In diesem Falle tritt es in messinggelben Oktaëdern oder Würfeln auf.

Auch bildet es sich unter gewissen Umständen bei der Einwirkung organischer Substanzen auf Wasser, welches Eisensalze und gewisse Sulfate gelöst enthält. Gewisse organische Materien wirken auf die Sulfate reducirend. Das so auftretende Eisenmonosulfid hat dann oft die Form der organischen Stoffe. Auf diesem Process beruht das Vorkommen des Eisenmonosulfids in den Braunkohlen und Thonschiefern, welches häufig noch die Gestalt der Pflanzentheile oder Thiere, welche zu seiner Entstehung beitrugen, besitzt. Der in diesen Kohlenschiefern vorkommende fein zertheilte Schwefelkies oxydirt sich sehr leicht bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit zu Ferrosulfat, wodurch oft so intensive Wärme erzeugt wird, dass die Kohlen in Brand gerathen.

Wird der Schwefelkies oder Wasserkies bei Abschluss der Luft erhitzt, so destillirt ein Theil des Schwefels ab, und zurück bleibt das dem Ferro-Ferridoxür analoge Ferro-Ferridsulfür: $Fe_{1/2}Fe'_{3/2}$, S. In manchen Gegenden wird deshalb auch der Schwefelkies auf Schwefel verarbeitet.

Ferro-Ferridsulfür: $Fe_{5/4}Fe_{3/4}'$, S; Magnetkies: $Fe_7 S_4$. Ausser den bisher betrachteten Verbindungen des Eisens mit Schwefel kommt in der Natur noch eine weitere, der Magnetkies, vor, welche auf 7 Mgte. Eisen 4 Mgte. Schwefel enthält. Diese Verbindung krystallisirt hexagonal, hat Metallglanz, wird vom Magnet angezogen und ist zuweilen selbst magnetisch. — Der Magnetkies hat nahezu eine dem Magneteisenstein entsprechende Zusammensetzung, nur enthält er etwas mehr Eisen. Führen wir in die Formel: $Fe_7 S_4$ für 2 Mgte. Eisen 3 kleine Aequivalente ein, so wird sie durch 4 theilbar und geht in: $\frac{Fe_5 Fe'_3, S_4}{4} = Fe_{5/4}Fe'_{3/4}$, S über. Wir betrachten demnach den Magnetkies als ein Sulfür, in welchem $Fe_{3/4}$ durch $Fe'_{3/4}$ vertreten ist.

Ueber die Verbindungen des Eisens mit Selen und Tellur ist sehr wenig bekannt. So weit sie untersucht sind, zeigen sie sich als Analoga der betreffenden Schwefelverbindungen.

γ. Mit Carbon.

Ein Ferrocarbür der Formel: Fe C soll durch Glühen des gelben Blutlaugensalzes erhalten werden. (Siehe dort). Als Gemenge von Eisen und Carboneisenverbindungen (Ferrocarbüre) sind die oben besprochenen Roheisensorten, so wie der Stahl anzusehen. Die Ferrocarbüre entwickeln mit Hydriumsalzen Hydrocarbüre.

Mit Silicium.

Wird Eisen mit Siliciumdioxyd und Kohle zusammengeschmolzen, so nimmt das erstere bedeutende Mengen Silicium auf. Aus demselben Grunde ist im Roheisen Silicium enthalten. Der Siliciumgehalt kann bis zu 5 Proc. betragen.

c. Eisen und die elektronegativen Triode.

α. Mit Nitrogen.

Wird über glühenden Eisendraht Trihydriumnitrür (Ammoniakgas) geleitet, so vereinigt sich das Eisen mit Nitrogen, und Hydrium wird frei. Eine Verbindung nach constantem Verhältniss kann auf diese Weise jedoch nicht erhalten werden. Der Nitrogengehalt schwankt zwischen 6 und 11 Procent. Gegen Reagentien verhält sich dieses Eisennitrür im Allgemeinen wie reines Eisen. Wassergas erzeugt in der Hitze mit ihm wieder Hydriumnitrür und ein Eisenoxyd.

Ferronitrür: Fe_3N. Leitet man in der Hitze über Ferrochlorür Hydriumnitrür, so hinterbleibt eine silberweisse, schwammige Eisennitrogenverbindung, welche bis gegen 13 Proc. Nitrogen enthält, also nahezu obiger Formel entspricht.

β. Mit Phosphor.

Der Phosphor verbindet sich mit Eisen direct und unter Feuererscheinung. Es sind mehrere Verbindungen bekannt, z. B.: Fe_4P und Fe_3P_2. Etwas Phosphoreisen findet sich fast in jedem Roheisen. Nimmt die Menge desselben nur etwas überhand, so wird es dadurch sehr verschlechtert (rothbrüchig).

γ. Mit Arsen und Antimon.

Arsen lässt sich mit dem Eisen in jedem Verhältniss zusammenschmelzen, nach dem Erkalten spröde Massen bildend. Dem in der Natur vorkommenden Schwefelarseneisen, Arsenkies, entspricht die Formel: $FeS + FeAs$ oder $Fe(S_{1/2}As_{1/2})$. Der Arsenkies ist das Material zur Gewinnung der arsenigen Säure und des Arsens. — Ausserdem wird noch Arseneisen gefunden, welchem die Formeln: Fe As und Fe_4As entsprechen. Der Arsenkies ist bei weitem das häufigste Vorkommen.

Wie mit dem Arsen lässt sich das Eisen auch mit Antimon fast in jedem Verhältniss zusammenschmelzen.

a. Monodiodsalze.

Ferrochlorat: Fe Cl O_3. Bloss in wässriger Lösung bekannt. Wird beim Eindampfen zersetzt. — Das Ferridchlorat ist noch nicht untersucht.

Ferrochloret: Fe Cl O_4; überchlorsaures Eisenoxydul: [*Fe O, Cl O_7*]. Kann in farblosen Krystallen erhalten werden. — Ferrobromat: Fe Br O_3. In Wasser leicht löslich; kann ebenfalls in Krystallen erhalten werden. — Das Ferroiodat: Fe I O_3 ist in Wasser schwer löslich.

b. Didiodsalze des Eisens.

Ferrosulfit: $Fe_2 S O_3 + 3 H_2O$: schwefligsaures Eisenoxydul: [*Fe O, S O_2*]. In Wasser löslich, schiesst aus der concentrirten Lösung in blassgrünen Krystallen an.

Ferridsulfit. — Ferridhydrat giebt mit wässrigem Schwefeldioxyd eine in Wasser mit tief rother Farbe lösliche Verbindung. — Die Lösung ändert ihre Farbe bald ins Grüne und enthält dann Ferrosulfat, wahrscheinlich neben Ferridsulfosulfat und Ferridsulfat; denn 5 $Fe'_2 S O_3$ geben 2 $Fe_2 S O_4$ u. $Fe'_2 S O_4$ u. $Fe'_2 S (O_3 S)$.

Ferrosulfat: $Fe_2 S O_4$: schwefelsaures Eisenoxydul: [*FeO,SO_3*]; Eisenvitriol. — Kommt in der Natur fertig gebildet vor. Wird im Grossen durch Rösten, Verwittern des Schwefelkieses und Auslaugen des Rückstandes erhalten. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Eisen auf verdünntes Hydriumsulfat, so wie als Nebenproduct und zwar sehr rein, bei der Bereitung des Hydriumsulfürs aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure.

In wasserfreiem Zustand ist es weiss, vereinigt sich mit Wasser unter Erhitzung und löst sich dann mit bläulich grüner Farbe in Wasser (1 Gwth. des Sulfats in 1,5 Gwthn. Wasser von 15° und 0,3 Gwthe. von 100°). Aus der wässrigen Lösung schiessen bläulich grüne rhombische Prismen an, welche 7 Mgte. Wasser enthalten: $Fe_2 S O_4 + 7 H_2 O$. — Die Krystalle verwittern an der Luft zu einem weissen Pulver (ist das Salz ganz rein, so oxydirt es sich nur wenig). — Wird es bis zu 115° erhitzt, so verliert es 6 Mgte. Wasser, das letzte entweicht erst bei 180°. Bringt man die concentrirte Lösung bei 80° zur Krystallisation, so schiessen daraus Krystalle der Formel: $Fe_2 S O_4 + 4 H_2O$ an. Sie sind mit dem gewöhnlichen Manganosulfat: $Mn_2 S O_4 + 4 H_2 O$ isomorph.

Ist das Ferrosulfat nicht ganz rein, so oxydirt es sich an der Luft sehr rasch zu einem basischen Ferridsulfat. Auch die wässrige Lösung des Salzes nimmt sehr rasch Oxygen auf; muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Bei starkem Erhitzen des wasserfreien Salzes entweicht unter Bildung eines basischen Ferridsulfats Schwefeldioxyd. Dieses Sulfat wird bei noch stärkerem Erhitzen ebenfalls zersetzt, indem sich mit Hinterlassung von Ferridoxür Schwefeltrioxyd entwickelt. Die Producte bei der Zersetzung des krystallisirten Ferrosulfats durch Hitze sind daher: Wasser, Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und Ferridoxür.

In Alkohol ist das Ferrosulfat unlöslich. — Wird eine wässrige Lösung des Ferrosulfats nach und nach in Weingeist gegossen, so scheidet sich das

Salz als bläulich weisses Krystallmehl aus. Dieses Krystallmehl mit Alkohol gewaschen und getrocknet, ist wegen seiner Reinheit an der Luft fast ganz unveränderlich. (Es beruht hierauf eine sehr gute Methode zur Reindarstellung des Sulfats).

Das Ferrosulfat erleidet in den Laboratorien häufig Anwendung (in der Analyse). In der Technik besonders in der Färberei und zur Dintenbereitung.

Ferridsulfat: Fe'_2SO_4; schwefelsaures Eisenoxyd: [$Fe_2O_3, 3\,SO_3$]. Wird durch Behandeln von Ferridhydrat mit Hydriumsulfat oder durch Oxydation des Ferrosalzes mittels Hydriumnitrat und Zufügen von Hydriumsulfat erhalten. — Es hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als eine weisse amorphe Masse, welche sich in Wasser wieder mit rothgelber Farbe löst. War das Salz stark getrocknet, so löst es sich in Wasser nur sehr langsam wieder auf. (Aehnlich dem Chromidsulfat). In Chili findet sich das Salz in mächtigen Lagern, zuweilen in sechsseitigen Prismen, welchen die Formel: $Fe'_2 S O_3$ $3\,H_2O$ entspricht. Wird die Lösung des Ferridsulfats mit Ferridhydrat digerirt, so löst sich noch eine grosse Menge davon auf und die Lösung bleibt sauer. Wird die Lösung nun mit Wasser verdünnt, so scheidet sich unter gewissen Verhältnissen ein brauner Niederschlag ab, welcher fast alles Ferridsulfat und Ferridhydrat enthält, also aus $Fe'_2 S O_4 + x\,Fe' H, O$ besteht, und die darüber stehende Lösung zeigt nun keine saure Reaction mehr. Näheres hierüber siehe unter Uranyl. — In der Natur kommen mehrere sogenannte basische Ferridsulfate vor.

Aus der wässrigen Lösung des Ferrosulfats scheidet sich durch Oxydation ein brauner Niederschlag ab, welchem die empirische Formel: $Fe_8 S O_9$ entspricht: $Fe_8 S O_9 \div Fe'_{12} S O_9 \div Fe'_2 S O_4 + 5\,Fe'_2 O$. Dieser Körper tritt auch in den Vitriolfabriken auf und führt dort den Namen Schwand.

Das Ferridsulfat wird durch Glühen zersetzt, es entweicht Schwefeltrioxyd und zurück bleibt Ferridoxür als rothes Pulver: Colcothar. Auf dieser Zersetzung beruht die Methode zur Darstellung des rauchenden Vitriolöls, der Nordhäuser Schwefelsäure. Der durch Oxydation an der Luft möglichst in Ferridsulfat übergeführte Eisenvitriol wird entwässert und die so erhaltene Masse in thönernen Retorten, welche mit Vorlagen versehen sind, durch Hitze zersetzt. Das Schwefeltrioxyd sammelt sich in den thönernen Vorlagen, welche etwas Wasser enthalten, als Hydriumsulfat an, welches das überschüssige Trioxyd in Lösung enthält.

Das Ferridsulfat findet in der Analyse als Reagens Anwendung.

Eisenalaune. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat giebt das Ferridsulfat die dem gewöhnlichen Alaun analogen Salze. Es entspricht ihnen, wie jenen, die Formel: $K_{1/2} Fe'_{3/2}, S O_4 + 6\,H_2O$ und $(H_4N)_{1/2} Fe'_{3/2}, S O_4 + 6\,H_2O$. Sie krystallisiren, wie alle Alaune, unter sich in jedem Verhältniss zusammen. Der Ammonium-Eisenalaun findet zuweilen in der Färberei Anwendung und wird deshalb fabrikmässig dargestellt.

Ausserdem sind noch Salze der Formeln: $K_{1/2} Fe'_{3/2}, S O_4 + 3\,H_2O$; $K_{1/2} Fe'_{3/2}, S O_4 + 2\,H_2O$; $Na\,Fe', S O_4 + 2\,H_2O$; $H_{2/3} Fe'_{4/3}, S O_4 + 2\,H_2O$; $H_{1/2} Fe'_{3/2}, S O_4$; $Fe_{4/3} Fe'_{2/3}, S O_4 + 7\,H_2O$ bekannt.

Die hierher gehörigen Salze des Selens und Tellurs sind nur wenig untersucht. Sie sind die Analoga der Schwefelverbindungen, im Allgemeinen im Wasser schwerer löslich als jene.

Ferrocarbonat: Fe_2CO_3; kohlensaures Eisenoxydul: [FeO, CO_2]. Findet sich natürlich als Spatheisenstein in Rhomboëdern krystallisirt (gewöhnlich ist ein Theil des Eisens durch Calcium, Magnium oder Mangan vertreten). Farblos, gelb bis braun. Das Ferrocarbonat kommt oft in bedeutenden Lagern vor und ist eines der wichtigsten und besten Eisenerze. Künstlich wird es dargestellt durch Versetzen der Lösung eines Ferrosalzes mit der Lösung eines Carbonats: Fe_2SO_4 u. Na_2CO_3 giebt Na_2SO_4 und Fe_2CO_3. Auf diese Weise dargestellt ist das Salz ein weisser amorpher Niederschlag, der sich in feuchtem Zustand an der Luft sehr schnell unter Abgabe von Carbondioxyd oxydirt und in Ferridhydrat übergeht.

Das natürliche wie das künstliche Carbonat giebt mit wässrigem Carbondioxyd lösliches Hydrium-Ferrocarbonat: HFe, CO_3. Dieses Salz kommt in vielen Wässern vor und ist der wesentlichste Bestandtheil der sogenannten Stahlwässer. Die Lösung setzt an der Luft unter Abgabe von Carbondioxyd und gleichzeitiger Aufnahme von Oxygen Ferridhydrat als braunen Bodensatz ab. Diese Vorgänge spielen auch bei dem Rosten des Eisens eine Hauptrolle, indem es wahrscheinlich ist, dass der Rostbildung immer eine Carbonatbildung vorausgeht, welches Carbonat aber sogleich, wie oben erörtert, in Ferridhydrat (Rost) übergeht.

Ferridcarbonate sind so gut wie unbekannt. Wird eine Ferridsalzlösung mit einem Carbonat versetzt, so entsteht ein brauner Niederschlag, der nur sehr wenig Carbondioxyd enthält; das übrige entweicht gasförmig.

Eisensilicate. Wird die Lösung eines Eisensalzes mit der Lösung eines Silicats versetzt, so entstehen voluminöse Niederschläge von Eisensilicaten, aber ohne constante Zusammensetzung.

Mit den Oxyden des Eisens schmilzt das Siliciumdioxyd fast in jedem Verhältniss zu Gläsern zusammen. Ist in den so erhaltenen Silicaten das Eisen mit dem kleinen Aequivalent enthalten (Ferridsilicat), so zeigen die Gläser eine bräunlich gelbe Farbe. Die grünbläuliche Färbung des gewöhnlichen Glases rührt von dem Gehalt an Ferrosilicat her.

Ueber die in der Natur vorkommenden eisenhaltigen Silicate siehe Silicate im Allgemeinen.

c. Tridiodsalze des Eisens.

Ferronitrat: $FeNO_3$; salpetersaures Eisenoxydul: [FeO, NO_5]. Wird am besten aus Ferrosulfür und Hydriumnitrat erhalten. Aus der Lösung schiesst es beim Verdampfen im Vacuum in grünen, in Wasser leicht löslichen Krystallen an. Die ganz reine Lösung kann ohne Zersetzung zu erleiden bis zum Sieden erhitzt werden. — Bei längerem Kochen scheidet sich ein basisches Ferridnitrat ab.

Ferridnitrat: $Fe'NO_3$; salpetersaures Eisenoxyd: [F_2O_3, $3NO_5$]. Wird aus Ferridhydrat und Hydriumnitrat oder durch Einwirkung von Hydriumnitrat auf metallisches Eisen erhalten. Durch Concentriren der braunrothen Lösung können keine Krystalle erhalten werden. Versetzt man aber die concentrirte Lösung des Salzes mit concentrirter Salpetersäure, so scheiden sich wasserhaltige Krystalle von Ferridnitrat aus. — Durch Zersetzen des Ferridnitrats durch Hitze erhält man sehr schönes Ferridoxür. (Malerfarbe).

Von ganz reinem (wasserfreiem) Hydriumnitrat wird das Eisen gar nicht angegriffen. Diess liesse sich wohl durch die Annahme, dass es sich mit einer in dem Hydriumnitrat unlöslichen und somit schützenden Schicht von Ferridnitrat überziehe, erklären. Allein diese Erklärung reicht nicht aus; denn wird das Eisen aus dem Hydriumnitrat genommen und gut abgewaschen, so wird es nun auch von einer verdünnten Lösung des Hydriumnitrats nicht mehr angegriffen. Man sagt, das Eisen sei passiv. In diesem passiven Zustand hat es auch die Eigenschaft, Kupfer und Silber aus ihren Salzlösungen zu fällen, verloren. — Da das Eisen nur unter oxydirenden Einflüssen passiv wird, so ist es wahrscheinlich, dass sich seine Oberfläche mit einer, wenn auch noch so dünnen, Oxydschicht überzieht, und dass davon die meisten der abnormen Eigenschaften des passiven Eisens abgeleitet werden können.

Triferrophosphat: Fe_3PO_4. Durch Fällung mit einem entsprechenden löslichen Phosphat erhalten. Weisser amorpher Niederschlag; an der Luft wird er durch Oxygenaufnahme grün.

Das Salz kommt als Mineral, Vivianit, $Fe_3PO_4 + 4\,H_2O$ in durchsichtigen blauen Krystallen vor. Auch dieses hat eine theilweise Oxydation erlitten. Atomistische Formel: [$3\,Fe\,O$, $P\,O_5 + 8\,H\,O$].

Diferro-Ammoniumphosphat: $Fe_2(H_4N)PO_4 + H_2O$. Glänzende grünliche Blättchen; ist das Analogon des: $Mn_2(H_4N)PO_4 + H_2O$.

Ferridphosphate. Die Zusammensetzung der hierher gehörigen Salze ist nicht mit Sicherheit festgestellt. — Versetzt man die Lösung eines Ferridsalzes mit einer Lösung von gewöhnlichem Natriumphosphat, so entsteht ein gelblich weisser Niederschlag. Der Niederschlag wird durch Hydriumsalze mit intensiv elektronegativem Bestandtheil, z. B. Hydriumchlorür oder -nitrat, in das entsprechende Ferridsalz und lösliches Hydrium-Ferridphosphat übergeführt. Gegen Hydriumsalze mit weniger stark elektronegativem Bestandtheil, z. B. Hydriumacetat, verhält er sich ganz indifferent. Dieses Verhalten ist für die Analyse (besonders der Phosphate) von grosser Bedeutung. — Erhitzt man den gelblich weissen Niederschlag von Ferridphosphat mit Natriumhydratlösung, so wird er braun, indem Natriumphosphat entsteht. Die Umsetzung ist aber nicht vollkommen, und das braune Ferridhydrat enthält stets noch Ferridphosphat. — Wird das Ferridphosphat mit Natriumcarbonat geschmolzen, so hinterbleibt beim Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser nur Ferridoxür.

Ferroarsenat. Wird als weisser Niederschlag erhalten, färbt sich an der Luft dunkler. — Ferridarsenat. Wird die Lösung eines Ferridsalzes

mit Natriumphosphat versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, dem die Formel: $Fe'_2H, AsO_4 + H_2O$ entspricht (die Analyse ergab $1\frac{1}{2}$ H_2O). Diese Niederschläge werden sämmtlich durch verdünnte Hydriumsalze, wenn gleich nur schwierig, in lösliche Hydrium-Ferridarsenate übergeführt.

Dem in der Natur vorkommenden Mineral, Skorodit, entspricht die Formel: $Fe'_3AsO_4 + 2H_2O$.

Ferridarsenit. In Wasser unlöslich. Es wurde oben schon hervorgehoben, dass auf dem Entstehen dieser unlöslichen Verbindung die Anwendung des Ferridhydrats als Gegengift bei Arsenikvergiftungen beruht.

Die hierher gehörigen Sulfarsenate und Sulfarsenite sind wenig gekannt. Sie werden als unlösliche amorphe Niederschläge erhalten.

Die Antimonate und Sulfantimonate sind sehr wenig untersucht, Werden durch Wechselzersetzung der wässrigen Lösung erhalten und scheiden sich als amorphe Niederschläge aus.

Borate. — Sind ebenfalls in Wasser unlöslich und entstehen durch Wechselzersetzung der entsprechenden Eisensalze mit löslichen Boraten.

Werden Eisenverbindungen mit Borax zusammengeschmolzen, so entstehen, je nachdem sich Ferro- oder Ferridverbindungen bilden können, bläulich grüne oder gelbe Gläser. — Diess Verhalten ist in der Analyse zur Erkennung von Eisenverbindungen von Bedeutung.

Ferrate.

Wird unter gewissen Cautelen fein zertheiltes Eisen mit Kaliumnitrat erhitzt, so löst sich die geschmolzene Masse mit kirschrother Farbe auf, welche von einem dem Kaliummanganat analogen Kaliumferrat herrührt. Das Salz ist jedoch in dieser Lösung, wegen des gleichzeitig entstehenden Kaliumnitrits, sehr unbeständig, indem es durch Reduction zersetzt wird.

Leitet man in eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrat, welche Ferridhydrat in Suspension enthält, Chlorgas, so entsteht ebenfalls eine rothe Lösung von Kaliumferrat. Fügt man während des Einleitens von Chlor Kaliumhydrat zu, so scheidet sich das Kaliumferrat, da es in einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat unlöslich ist, als schwärzliches Pulver aus.

Ausserdem entsteht noch eine Lösung von Kaliumferrat, wenn man eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrat der Elektrolyse unterwirft und dabei eine Anode von Eisen anwendet.

Ganz nach demselben Verfahren wie das Kaliumferrat lässt sich das Natriumferrat erhalten. Versetzt man eine Lösung von Kaliumferrat mit Bariumchlorür, so entsteht Bariumferrat als cochenillrother Niederschlag. Sämmtliche Ferrate sind wegen der leichten Reducirbarkeit höchst unbeständig.

Mischungsgewichtsbestimmung des Eisens. Das Mischungsgewicht des Eisens wurde durch die Analyse des Eisenoxyds: Fe_4O_3 bestimmt. Es wurde eine bestimmte Gewichtsmenge Eisenoxyd im Hydriumgasstrom reducirt und die Menge des erhaltenen Eisens gewogen. Im Mittel von 8 Versuchen wurde gefunden, dass in 100 Gwthn. Eisenoxyd 70 Gwthe. Eisen mit 30 Gwthn. Oxygen verbunden sind. Da nach der Formel: Fe_4O_3 im Eisen-

oxyd auf 4 Mgte. Eisen 3 Mgte. Oxygen (entsprechend 48 Gwthn.) enthalten sind, so berechnet sich das Mischungsgewicht des Eisens nach obiger Analyse als: $\frac{30}{70} . 48 = 28$.

Kobalt.

Mgt: 30 = Co; Atgt: 30 = [*Co*].

Syn. **Cobaltum.**

Das Kobalt kommt in der Natur nicht sehr verbreitet vor. In isolirtem Zustand, in Legirung mit Eisen, wird es spurenweise im Meteoreisen gefunden. Ausserdem findet es sich fast nur mit Schwefel und Arsenverbindungen, an einigen Orten aber auch oxydirt und als Bestandtheil gewisser Salze.

Der Name Kobalt ist schon seit dem 15. Jahrhundert im Gebrauch und wurde von den Bergleuten einigen, ihrem Ansehen nach sehr viel versprechenden, Erzen gegeben; da sie aber mit denselben nichts anzufangen wussten, so wurden sie mit den Kobolden in Beziehung gebracht.

Schon die Alten verwandten die Erze zur Darstellung von blauen Gläsern. Gegenwärtig werden die Erze hauptsächlich zur Darstellung von blauen Farben, welche sich sowohl zum Anstrich als auch zur Porzellan- und Glasmalerei eignen, verarbeitet. Das Metall selbst wurde im Jahre 1733 aus den Erzen dargestellt.

Darstellung. Man erhält das Kobalt aus dem Oxyd entweder durch Reduction mittels Kohle oder mit Hydriumgas. Im letzten Falle verfährt man ganz wie bei der Reduction des Eisenoxyds durch Hydrium (s. S. 524 Fig. 155).

Eigenschaften. Mittels Kohle reducirt und geschmolzen ist es ein stahlgraues stark glänzendes Metall viel spröder als Eisen, von 8,5 specifischem Gewicht, sehr stark magnetisch und schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie das Roheisen.

Das durch Hydrium reducirte Metall ist ein schwarzes Pulver; an der Luft pyrophorisch.

Das compacte Metall ist an trockner Luft unveränderlich, an feuchter oxydirt es sich, jedoch weniger schnell als Eisen. Aus Hydriumsalzen scheidet es das Hydrium ab, aber ebenfalls viel weniger energisch als das Eisen. — In der Glühhitze verbrennt es zu Oxyd.

Als Metall, d. h. im isolirten Zustand, erleidet es keine Anwendung.

a. Kobalt und die elektronegativen Monode.

Das Kobalt vereinigt sich mit dem Chlor nach zwei Verhältnissen. Die Verbindungen sind die Analoga des Ferrochlorürs und Ferridchlorürs. Wir nennen demgemäss die Verbindung der Formel: CoCl Kobaltochlorür und die der Formel: Co′Cl Kobaltidchlorür. Das Mischungsgewicht oder grosse Aequivalent des Kobalts ist: Co = 30. Das kleine Aequivalent: $Co_{2/3}$ oder

Co' ist daher = 20. Da aber die Kobaltverbindungen mit dem kleinen Aequivalent sehr unbeständig und von nur untergeordneter Bedeutung sind, so werden wir nur bei diesen die Benennung Cobaltidverbindungen beibehalten, und die Verbindungen mit dem grossen Aequivalent der Kürze wegen schlechtweg Kobaltverbindungen nennen.

Kobaltchlorür: Co Cl. Es entsteht durch Wechselwirkung von Kobaltoxyd, Kobalthydrat oder Kobaltcarbonat und Hydriumchlorür; Co H, O u. H Cl giebt H_2O u. CoCl. — Das Salz ist in Wasser sehr leicht mit rosenrother Farbe löslich. Wird die Lösung so weit eingedampft, bis die rothe Farbe in blau übergeht, so scheidet sich daraus das Salz in blauen wasserfreien Krystallen aus. Dampft man aber nicht so weit ein und bringt zur Krystallisation, so schiessen wasserhaltige rosenrothe Krystalle an.

Wird das eingedampfte Salz in einem Strome von Chlorgas erhitzt, so sublimirt es zu bläulich krystallinischen Blättchen. Dieses sublimirte Salz ist in Wasser nur sehr langsam löslich, nimmt aber dasselbe schon aus der Luft auf, wird nach und nach roth und ist nun in Wasser wieder sehr leicht löslich. In der Glühhitze ist das Kobaltchlorür flüchtig.

Wird mit der verdünnten rothen Lösung des Salzes auf Papier geschrieben, so sind nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur die Schriftzüge ganz unsichtbar. Wird das Papier nun schwach erwärmt, so treten sie mit schön blauer Farbe hervor. Nach dem Erkalten ziehen sie wieder Feuchtigkeit an und verschwinden, wenn man nicht zu stark erwärmt hatte (d. h. das Erwärmen nicht bis zum Schwarzwerden fortgesetzt war) wieder vollkommen (*Hellot's* sympathetische Dinte).

Kobalt-Ammoniumchlorür: $Co_{2/3}(H_4N)_{1/3}Cl + 2\,H_2O$ oder $2\,Co\,Cl + (H_4N)\,Cl + 6\,H_2O$. Es ist isomorph mit dem analog zusammengesetzten Mangansalz: $Mn_{2/3}(H_4N)_{1/3}Cl + 2\,H_2O$, aber nicht isomorph mit dem ähnlichen Nickelsalz: $Ni_{2/3}(H_4N)_{1/3}Cl + 2\,H_2O$.

Cobaltidchlorür: Co'Cl; gewöhnlich Cobaltchlorid: [Co_2Cl_3] genannt. Es entsteht durch Behandeln von Kobaltidhydrat: Co' H, O mit Hydriumchlorür bei Vermeidung aller Wärme. Ist wie das Manganidchlorür sehr unbeständig und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach unter Abgabe von Chlor in Kobaltchlorür über.

Das Bromür, Iodür und Fluorür ist dem Chlorür ganz ähnlich.

b. Kobalt und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Das Kobalt bildet mit dem Oxygen verschiedene Oxyde, welche im Allgemeinen als die Analoga der Eisenoxyde zu betrachten sind.

Kobaltoxür: Co_2O; Kobaltoxyd: [*Co O*]. Durch Erhitzen des Hydrats oder Carbonats bei Luftausschluss erhalten. — Es ist ein olivengrünes Pulver und sehr leicht höher oxydirbar.

Kobalthydrat: Co H, O; Kobaltoxydulhydrat: [*Co O*, *H O*]. Wird eine Kobaltsalzlösung mit Natriumhydrat versetzt, so entsteht ein schön

blauer Niederschlag eines basischen Salzes, der bald schmutzig violett wird; wird aber die Fällung bei Siedehitze vorgenommen, so erhält man einen schön rosenrothen Niederschlag, welcher aus reinem Kobalthydrat besteht: Co Cl u. Na H, O giebt Na Cl u. Co H, O. — Das Kobalthydrat giebt mit Ammoniumsalzen (nicht mit wässrigem Ammoniak) eine lösliche Verbindung. Wird daher die Lösung eines Kobaltsalzes, welche zugleich Ammoniaksalze enthält, mit Natriumhydrat (nicht im Ueberschuss) oder Ammoniak versetzt, so entsteht kein Niederschlag von Kobalthydrat.

Kobaltidoxyd: Co'_2O; Kobaltsesquioxyd: [Co_2O_3]. Wird erhalten durch Zersetzung des Kobaltnitrats in der Hitze, wobei es als stahlgraue Masse zurück bleibt. Giebt mit wässrigem Hydriumchlorür erwärmt Chlorgas und Kobaltchlorür.

Bei schwachem Glühen für sich geht es in Kobalto-Kobaltidoxyd: $Co_{1/2}Co'_{3/2}O$, das Analogon des Magneteisensteins, über.

Kobaltidhydrat: Co′H, O; Kobaltoxydhydrat: [$Co_2O_3 + 3HO$]. Es wird als schwarzbraunes amorphes Pulver erhalten durch Fällen eines Kobaltsalzes mittels Natriumhydrat, oder noch einfacher, wenn zu in Wasser suspendirtem Kobalthydrat oder Kobaltcarbonat Chlorgas geleitet wird.

Aus einer mit Ammoniak übersättigten Auflösung eines Kobaltsalzes, die an der Luft durch Oxgenaufnahme braun geworden ist, wird durch Natriumhydrat ebenfalls Kobalthydrat ausgefällt.

Kobalt-Aluminidoxür. Wird Thonerde mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und dann geglüht, so färbt sie sich intensiv blau. Die so erhaltene Verbindung kann als ein Kobaltaluminidoxür: $Co_x Al'_y$, O betrachtet werden. Auf diesem Verhalten beruht die Darstellung des sogenannten *Thenard'schen Blaus*, einer ausgezeichnet schönen und beständigen blauen Farbe. Ausserdem findet auch diese Reaction in der Analyse zum Erkennen der Thonerde oder überhaupt der Gegenwart von Aluminiumverbindungen Anwendung.

β. Mit Schwefel.

Es sind drei Verbindungen zwischen Schwefel und Kobalt bekannt. Auch diese sind die Analoga der Eisensulfide.

Kobaltsulfür: Co_2S; Kobaltsulfuret: [*Co S*]. Schwefel und Kobalt vereinigen sich beim Erhitzen direct zu dieser Verbindung. Wird Kobaltoxür mit Schwefel und Natriumcarbonat zusammengeschmolzen, so erhält man das Sulfür von graphitartigem Ansehen. — Es verhält sich dem Ferrosulfür ganz ähnlich; wird aber von verdünnten Hydriumsalzen nicht angegriffen.

Wird die Lösung eines Kobaltsalzes mit Hydriumsulfür behandelt, so entsteht nur ein geringer Niederschlag von Kobaltosulfür, da das Hydriumsalz, welches gleichzeitig entsteht, dem weitern Auftreten des Kobaltsulfürs entgegen ist.

Versetzt man dagegen die Lösung des Kobaltsalzes mit der Lösung eines Sulfürs, z. B. Ammoniumsulfür, so erfolgt vollständige Umsetzung, d. h. es scheidet sich alles Kobalt als Sulfür aus und in Lösung befindet sich das ent-

sprechende Ammoniumsalz. Es ist eine Eigenthümlichkeit dieses Sulfürs, so wie des nächst zu beschreibenden Nickelsulfürs, dass es nur in concentrirter Lösung der Hydriumsalze wieder löslich ist; obgleich schon ganz verdünnte Lösungen dieser Salze die Entstehung desselben verhindern.

Kobaltidsulfür: Co'_2S; Kobaltsesquisulfuret: $[Co_2S_3]$. Findet sich in der Natur in stahlgrauen Krystallen des regulären Systems als sogenannter Kobaltkies; lässt sich auch künstlich erhalten.

Kobaltmonosulfid: CoS; Kobaltbisulfuret: $[CoS_2]$. Es entsteht wenn man Kobaltoxyd mit Schwefel erhitzt oder unter der Glühhitze mit Hydriumsulfür behandelt. Schwarzes glanzloses Pulver.

Selen verhält sich gegen Kobalt wie der Schwefel. Ueber das Verhalten des Tellurs zum Kobalt fehlen alle Angaben.

c. Kobalt und die elektronegativen Triode.

Ueber das Verhalten des Nitrogens zum Kobalt ist gar nichts bekannt. In seinem Verhalten gegen Phosphor und Arsen ist das Kobalt dem Eisen ganz ähnlich. — Hierher gehören einige in der Natur vorkommende Verbindungen:

Speisskobalt, Arsenkobalt: $CoAs$. Krystallisirt im regulären System, metallglänzend. Dieses Arsenkobalt ist das wichtigste Kobalterz; findet sich hauptsächlich bei Schneeberg und Annaberg in Sachsen.

Glanzkobalt: CoS, $CoAs$ oder $Co(As_{1/2}S_{1/2})$ findet sich in metallglänzenden röthlich weissen regulären Krystallen.

a. Monodiodsalze.

Die hierher gehörigen Salze sind die Analoga der entsprechenden Eisensalze. Sie haben kein weiteres Interesse.

b. Didiodsalze.

Kobaltsulfat: Co_2SO_4; schwefelsaures Kobaltoxydul: $[CoO, SO_3]$. In Wasser leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung schiessen bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle mit 7 Mgtn. Wasser an: $Co_2SO_4 + 7H_2O$, welche mit dem Ferrosulfat isomorph sind. Zwischen 20° und 30° krystallisirt es mit 6 Mgtn. Wasser: $Co_2SO_4 + 6H_2O$ und ist mit dem Magniumsulfat isomorph.

Hierher gehört noch Kalium-Kobaltsulfat: $KCo, SO_4 + 6H_2O$ und Ammonium-Kobaltsulfat: $(H_4N)Co, SO_4 + 6H_2O$.

Kobaltcarbonat: Co_2CO_3. — Wird die wässrige Lösung eines Kobaltsalzes mit Natriumcarbonat versetzt, so entsteht ein rosenrother Niederschlag, welcher aus einem basischen Salze besteht und dessen Zusammensetzung durch folgende Formel: $Co_2CO_3 + 3CoH, O$ gegeben werden kann. Wird das Kobaltsalz mit Natrium-Hydriumcarbonat versetzt, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der aber bald krystallinisch wird. Seine Zusammensetzung ist durch die empirische Formel: $Co_4K_2H_{18}, CO_{20}$ ausgedrückt, und wir betrachten den Niederschlag danach als ein Kobaltcarbonat, in welchem 1 Mgt.

Kobalt durch ½ Mgt. Kalium und ½ Mgt. Hydrium vertreten ist: $Co(K_{1/2}H_{1/2})CO_3 + 2 H_2O$.

Lässt man die sogenannten basischen Kobaltcarbonate längere Zeit mit einer Lösung von Natrium-Hydriumcarbonatlösung in Berührung, so gehen sie in das normale Carbonat: Co_2CO_3 über.

Kobaltsilicat. — Lösliche Silicate geben mit Kobaltsalzen unlösliche amorphe Niederschläge.

Werden Kobaltoxyde mit Silicaten zusammengeschmolzen, so resultiren blaue Gläser, deren Farbe stets von einem beigemengten Kobaltsilicat herrührt. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung der Kobaltverbindungen zum Glasfärben, zu Glasmaler- und Porzellanmalerfarben so wie zur Darstellung einer ausgezeichneten blauen Anstrichfarbe.

Das im Handel vorkommende, durch Kobaltsilicat gefärbte Glaspulver, die Smalte, wird auf den Blaufarbenwerken durch Zusammenschmelzen der gerösteten Kobalterze mit Sand und Pottasche und hierauf folgendes Pochen und Mahlen des tiefblauen Glases erzeugt.

c. Tridiodsalze.

Kobaltnitrat: $CoNO_3 + 3 H_2O$. Rothe prismatische Krystalle, an feuchter Luft zerfliesslich. — Beim Erhitzen hinterbleibt je nach der angewandten Temperatur Kobaltidoxür oder Kobalto-Kobaltidoxür.

Das Salz findet in den Laboratorien besonders bei analytischen Untersuchungen Anwendung.

Wird ein lösliches Kobaltsalz mit Kaliumnitritlösung versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag von höchst eigenthümlicher Zusammensetzung. Diese findet ihren einfachen Ausdruck in der Formel: $4 (K, Co, NO_5) + H_2O$. — Die Verbindung ist bis jetzt ganz ohne Analogie. Da in den Nickelsalzen, welche ausserdem den Kobaltsalzen sehr ähnlich sind, durch das Kaliumnitrit kein Niederschlag hervorgebracht wird, so kann diese Reaction zur Trennung der beiden Metalle, wenn sie zugleich in Lösung vorkommen, benutzt werden.

Kobaltphosphate. Wird eine Kobaltsalzlösung mit Natriumphosphat versetzt, so entsteht ein hellrother Niederschlag, wahrscheinlich entsprechend der Formel: Co_3PO_4.

Wird irgend eine Kobaltverbindung bei Luftzutritt mit einem hydriumhaltigen Phosphat zusammengeschmolzen, so entstehen intensiv blaue Gläser, deren Farbe von einem entstandenen Kobaltphosphat herrührt. Dieses Verhalten ist für die Analyse von Bedeutung.

Kobaltborate. Unlösliche hellrothe Niederschläge. — Werden Kobaltoxyde mit Boraten zusammengeschmolzen, so entstehen prächtig blaue Gläser. Die blaue Farbe rührt von beigemengtem Kobaltborat her. — Schmelzender Borax ist daher ein Reagens auf Kobaltverbindungen.

Trikobaltarsenat: $Co_3AsO_4 + 4 H_2O$. Dieses Salz kommt als Mineral unter dem Namen Kobaltblüthe in pfirsichblüthrothen büschelförmig gruppirten Krystallen vor.

Kobaltammoniake.

Eine Reihe ganz interessanter Verbindungen entsteht durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Luft auf die Lösungen der Kobaltsalze. Wie oben schon hervorgehoben, löst sich der durch Ammoniak bewirkte Niederschlag von Kobalthydrat bei Gegenwart von Ammoniumsalzen wieder auf. Die Auflösung wird durch Oxygenaufnahme tief braunroth. Wird die Lösung mit einem Hydriumsalze versetzt, so entstehen nun krystallinische Niederschläge, welche eine ganz merkwürdige Zusammensetzung haben.

War das mit Ammoniak versetzte Kobaltsalz z. B. Kobaltchlorür, so entsteht ein ziegelrother Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt werden kann: $(H_3N)_{10}(Co_4Cl_6) + H_2O$. War das mit Ammoniak versetzte Salz Kobaltsulfat, so scheidet sich ein kirschrothes krystallinisches Pulver ab, dessen Zusammensetzung durch die Formel: $(H_3N)_{10}(Co_4(SO_4)_3) + 5H_2O$ gegeben sein mag. Diese Verbindungen haben den Namen Roseokobaltsalze erhalten. Sie sind in reinem Wasser löslich, in salzhaltigem schwer löslich, daher ihre Ausscheidung.

Wird das Roseokobaltchlorür mit Hydriumchlorür gekocht, so wird nicht, wie man erwarten sollte, Ammoniumchlorür gebildet, sondern es scheiden sich glänzende violette quadratische Krystalle aus, welchen die Formel: $(H_3N)_{10}Co_4(Cl_6)$ entspricht. Nach seiner Zusammensetzung unterscheidet sich dieser Körper von dem Roseokobaltchlorür nur durch ein Minus von Wasser, aber gegen andere Stoffe verhält er sich wesentlich verschieden. In Wasser leicht löslich, in Hydriumchlorürlösung und andern Salzlösungen schwer löslich. Man nennt diese Salze Purpureokobaltsalze. — Wird die Lösung des Roseokobaltsulfats: $(H_3N)_{10}(Co_4(SO_4)_3) + 5H_2O$ gekocht, so entweicht Ammoniak und es scheidet sich ein schwarzes Pulver von Kobalt-Kobaltidhydrat ab, während sich in der Lösung ein Salz befindet, dem die Formel: $(H_3N)_{12}Co_4(SO_4)_3) + 5H_2O$ zukommt und das Luteokobaltsulfat genannt wird. Es scheidet sich beim Erkalten in rhombischen gelb gefärbten Krystallen aus. Das diesen Salzen entsprechende Luteokobaltidchlorid: $(H_3N)_{12}(Co_4Cl_6)$, welches sich von dem Purpureosalz nur durch ein Plus von $2H_3N$ unterscheidet, kann auch direct, wenn Kobaltchlorür mit viel Ammoniumchlorür und Ammoniak der Luft ausgesetzt wird, in orangegelben Nadeln erhalten werden.

Die diesen Salzen entsprechenden Oxüre lassen sich aus den Sulfaten durch Baryumhydrat gewinnen; wobei sie in Lösung bleiben. Sie sind sehr unbeständig und zerfallen sehr leicht in Kobaltidhydrat und Ammoniak.

Ausser diesen sind noch mehrere ähnliche Salze bekannt. Ueber den Charakter dieser Verbindungen lässt sich bei dem gegenwärtigen Standpunkt unserer Kenntnisse nur wenig sagen. In theoretischer Beziehung sind diese Verbindungen von hohem Interesse.

Mischungsgewicht des Kobalts. Dasselbe wurde unter andern durch die Analyse des Kobaltoxalats: Co_2, C_2O_4 ermittelt und im Mittel von 4 Versuchen gefunden, dass in ihm auf 32,555 Gewth. Kobalt, 13,041 Carbon enthalten sind. Nach der Formel: Co_2, C_2O_4 ist in dem Kobaltoxalat auf 1 Mgt.

Carbon 1 Mgt. Kobalt enthalten, und es berechnet sich daher das Mischungsgewicht des Kobalts als: $\frac{32,555}{13,021} \cdot 12 = 30$.

Nickel.

Mgt: 29 = Ni; Atgt: 29 = [*Ni*].

Vorkommen. Das Nickel ist ein dem Kobalt sehr ähnliches Metall. Wie dieses kommt es nur in geringer Menge vor; meistens in Verbindung mit Arsen oder auch zugleich mit Kobalt in Verbindung mit Schwefel. In gediegenem Zustand findet es sich spurenweise im Meteoreisen. — Das am häufigsten vorkommende Nickelerz ist das Arsennickel: Ni_2As, als Mineral Kupfernickel genannt. — Durch das kupferfarbene Ansehen der Erze wurden die Bergleute versucht, dieselben auf Kupfer zu verarbeiten, da sie aber dasselbe in keiner Weise daraus gewinnen konnten, belegten sie das Erz mit dem Namen Kupfernickel. Erst 1751 wurde von *Cronstedt* nachgewiesen, dass dieses Erz ein eigenthümliches Metall enthalte, welches von ihm Nickel genannt wurde.

Gewinnung und Verwendung. Das Nickel für sich findet keine Anwendung. Wird es mit Kupfer und Zink in gewissen Verhältnissen zusammengeschmolzen, so entsteht eine sehr beliebte fast silberweisse Legirung, das Argentan oder Neusilber, welche in der Technik vielfach verarbeitet wird, und eben hierdurch ist die hüttenmännische Gewinnung des Nickels bedingt. Das Verfahren ist im Allgemeinen folgendes: Die Erze werden in einem Flammofen geröstet, wodurch das meiste Arsen entweicht. Die gerösteten Erze, welche noch einen Theil des Arsens in Form von Arsenaten enthalten, werden mit Soda unter Zusatz von etwas Salpeter geschmolzen. Dadurch entsteht Natriumarsenat, welches sich nun durch Wasser entfernen lässt. Das zurückbleibende Oxyd wird mit Kohle gemengt und unter einer Decke von Glas reducirt; wodurch das Nickel als geschmolzener Regulus erhalten wird. Dieses Nickel ist noch kupfer- und eisenhaltig, doch in den meisten Fällen zur Verarbeitung auf Argentan geeignet.

Bei der grossen Aehnlichkeit des Kobalts und Nickels in ihrem chemischen Verhalten ist es sehr schwierig, die beiden Metalle von einander vollständig zu trennen; es sind aber dennoch mehrere Methoden bekannt, nach welchen diese Trennung vollkommen gelingt. — Die meisten dieser Methoden sind sehr complicirt, und es wird hier genügen, die einfachste zu erwähnen. Man führt zunächst das Kobalt und Nickel, oder Verbindungen derselben, in Chlorüre über. Die wässrige Lösung derselben wird mit Calciumcarbonat versetzt und nun Chlorgas eingeleitet, was die Bildung von Chlorkalk zur Folge hat. Durch den Chlorkalk wird das Kobaltchlorür in Kobaltidchlorür übergeführt und dieses durch das überschüssig zugefügte Calciumcarbonat zersetzt, indem unter Entwicklung von Carbondioxyd Calciumchlorür entsteht und Kobaltidhydrat als braunschwarzer Niederschlag abgeschieden wird.

Das Nickelchlorür bleibt durch das Einleiten des Chlors unverändert, und wird als solches nicht durch das Calciumcarbonat zersetzt. Wird nun filtrirt, so bleibt auf dem Filter das Kobaltidhydrat mit dem überschüssigen Calciumcarbonat gemengt zurück, während sich im Filtrat neben den Calciumsalzen alles Nickel befindet. Aus dieser Lösung kann es nun durch Versetzen mit der Lösung eines Oxürs als Nickelhydrat ausgefällt werden.

Das chemisch reine Nickel wird durch Reduction von reinem Nickeloxür in Hydriumgas nach der Seite 524 beim Eisen besprochenen Methode gewonnen. Bei möglichst niederer Temperatur tritt es als schwarzes Pulver auf und ist dann pyrophorisch. In hoher Temperatur reducirt, ist es grau und weniger leicht oxydirbar.

Durch Reduction seiner Oxyde mittels Kohle im stärksten Essenfeuer wird es als geschmolzener Metallregulus erhalten. Im geschmolzenen Zustand ist es graulich weiss mit einem Stich ins Gelbe, stark glänzend, von der Härte des Eisens, vollkommen ductil und von 8,8 specifischem Gewicht. Sehr schwer schmelzbar, wird vom Magneten angezogen.

An trockner Luft verändert sich das Nickel nicht, an feuchter nur sehr wenig und sehr langsam. Aus Hydriumsalzen scheidet es das Hydrium ab unter Bildung der entsprechenden Nickelsalze.

a. Nickel und die elektronegativen Monode.

Mit Chlor.

Es scheint bloss die dem Ferrochlorür entsprechende Chlorverbindung des Nickels zu existiren, die dem Ferrid entsprechende ist wenigstens noch nicht bekannt. Hierdurch bildet das Nickel den Uebergang zur nächsten Metallgruppe, von welcher ebenfalls keine Chlorverbindungen der generellen Formel: $Me_4 Cl_6$ oder $Me' Cl$ bekannt sind.

Nickelchlorür: Ni Cl. Das wasserfreie Chlorür bildet sich, wenn Nickel in einem Strome von Chlorgas erhitzt wird, in gelben glänzenden Krystallschuppen. In wässriger Lösung wird es erhalten, wenn man metallisches Nickel, Nickeloxür oder Nickelcarbonat mit Hydriumchlorür behandelt. Aus der smaragdgrünen wässrigen concentrirten Lösung schiesst das Salz in prismatischen grünen Krystallen an, welchen die Formel: $Ni Cl + 3 H_2O$ entspricht. Die Krystalle sind an der Luft zerfliesslich. — Wird das Salz entwässert, so nimmt es eine intensiv gelbe Farbe an. Wird daher mit der sehr verdünnten grünen Lösung auf Papier geschrieben, so dass man nach dem Trocknen an der Luft die Schriftzüge nicht bemerkt, so treten dieselben beim stärkern Erwärmen mit gelber Farbe hervor. Schreibt man daher mit einer gemischten Lösung von Nickelchlorür und Kobaltchlorür auf Papier, so werden die Schriftzüge nach dem scharfen Trocknen mit grüner Farbe sichtbar.

Ammoniak wird von Nickelchlorür in grosser Menge absorbirt, der Verbindung entspricht die Formel: $Ni Cl + 3 H_3N$. Den 3 Mgtn. Ammoniak möchten in dieser Verbindung die Function von Krystallwasser zukommen.

Brom und Iod verhalten sich gegen Nickel wie das Chlor.

b. Nickel und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Nickeloxür: Ni_2O; Nickeloxydul: [*NiO*]. Wird stets durch Glühen des Hydrats oder Carbonats erhalten. Schwarzgraues Pulver; sehr leicht durch Hydrium oder Carbonmonoxyd reducirbar.

Nickelhydrat: Ni H, O; Nickeloxydulhydrat: [*NiO*, *HO*]. Wird durch Fällen einer Nickelsalzlösung durch die Lösung eines Oxürs als amorpher Niederschlag erhalten: Ni Cl u. Na H, O giebt Na Cl u. Ni H, O. — Der Niederschlag ist von grüner Farbe. Mit wässrigem Ammoniak giebt es eine mit blauer Farbe lösliche Verbindung, vielleicht $(Ni\,H_3)$ H, O. Wird daher die Nickelsalzlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so entsteht sogleich eine blaue Lösung. (Diese Reaction dient in der Analyse zur Erkennung des Nickels, da ausser den Nickelsalzen nur noch die Salze des Kupfers dieses Verhalten zeigen).

Nickeloxyd: Ni_4O_3, **Nickelidoxür:** Ni'_2O; Nickelsesquioxyd: [Ni_2O_3]. Wird als schwarze Masse bei vorsichtigem Glühen des Nickelnitrats erhalten. Es liefert mit Hydriumchlorür unter Chlorentwicklung Nickelchlorür.

Nickelidhydrat: Ni' H, O; Nickeloxydhydrat: [Ni_2O_3, $3\,HO$]. Dieses Hydrat entsteht, wenn zu in Wasser suspendirtem Nickelhydrat oder Carbonat Chlorgas geleitet wird. — Schwarzbraune flockige Masse; entwickelt mit Hydriumchlorür unter Bildung von Nickelchlorür auch in der Kälte sogleich Chlorgas. Es möge hier überhaupt bemerkt werden, dass keine den Ferridsalzen entsprechenden Nickelsalze bekannt sind.

β. Mit Schwefel.

Nickelsulfür: Ni_2S. Kommt in der Natur als Haarkies vor. Kann durch Zusammenschmelzen von Nickel und Schwefel erhalten werden.

Durch Lösungen von Ammoniumsulfür oder Natriumsulfür etc. entstehen in Nickelsalzen schwarze Niederschläge von Nickelsulfür. Das so erhaltene Sulfür ist in verdünnten Hydriumsalzen unlöslich; wie es überhaupt das vollkommenste Analogon der entsprechenden Kobaltverbindung ist.

Durch Hydriumsulfür entsteht in den Nickelsalzen; wie in den Kobaltsalzen, nur ein sehr geringer Niederschlag von Nickelsulfür.

c. Nickel und die elektronegativen Triode.

Ueber das Verhalten des Nitrogens zum Nickel ist nichts bekannt.

Nickelphosphür: Ni_3P. Wird durch Erhitzen von Nickelchlorür in einem Strom von Trihydriumphosphür erhalten. Durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Nickel entstehen spröde, silberweisse Massen.

Nickelarsenür: Ni_3As wurde in einem Blaufarbeofen gefunden.

Dinickelarsenür: Ni_2As. Das wichtigste Nickelerz. Es kommt unter dem Namen Kupfernickel in der Natur in hexagonalen Krystallen mit licht kupferrother Farbe vor. Findet sich hauptsächlich im Erzgebirge.

Arsennickel: Ni As; Weissnickelerz, krystallisirt im regulären System.

Nickelglanz: Ni $(As_{1/2}S_{1/2})$ oder $Ni_2 (As (S_{1/2})_2)$. Krystallisirt im regulären System.

Antimonnickel: $Ni_2 Sb$. Kommt als Mineral im hexagonalen Systen krystallisirt vor, ist blass kupferfarben, ins Violette ziehend.

Nickelantimonglanz, Nickelspiessglanzerz: $Ni(Sb_{1/2}S_{1/2})$ od. $Ni_2(Sb(S_{1/2})_2)$. Im regulären System krystallisirend, bleigrau bis stahlgrau, bunt angelaufen.

a. Monodiodsalze.

Nickelchlorat: $Ni\,Cl\,O_3 + 3\,H_2O$. An der Luft zerfliessliche grüne Oktaëder.

Nickelbromat: $Ni\,Br\,O_3 + 3\,H_2O$. Gleicht dem vorigen vollkommen.

Nickeliodat: $Ni\,I\,O_3 + \frac{1}{2}\,H_2O$ (?). Hellgrünes in Wasser schwer lösliches Krystallpulver.

b. Didiodsalze.

Nickelsulfit: $Ni_2 S\,O_3 + 6\,H_2O$; schwefligsaures Nickeloxydul: [$Ni\,O,\,S\,O_2 + 6\,H\,O$]. Graue tetraëdrische Krystalle; in Wasser unlöslich; giebt mit wässrigem Schwefeldioxyd lösliches Nickel-Hydriumsulfit: $Ni\,H,\,S\,O_3$.

Nickelsulfat: Ni_2SO_4; schwefelsaures Nickeloxydul: [NiO,SO_3]. Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Behandeln von Nickel mit Hydriumsulfat unter Zugabe von Hydriumnitrat oder durch Behandeln von Nickelhydrat oder -carbonat mit Hydriumsulfat erhalten. — Unter 15° krystallisirt das Sulfat aus der wässrigen Lösung mit 7 Mgtn. Krystallwasser: $Ni_2 S\,O_4 + 7\,H_2O$ in dunkel smaragdgrünen Krystallen des rhombischen Systems und ist mit dem Magniumsulfat: $Mg_2 S\,O_4 + 7\,H_2O$ isomorph. Ist aber in der Lösung des Nickelsulfats zugleich ein Hydriumsalz enthalten, so schiesst es in Krystallen des tetragonalen Systems und zwar ebenfalls mit 7 Mgtn. Wasser an. Bringt man die Lösung des Sulfats über 15° zur Krystallisation so enthalten die Krystalle nur 6 Mgte. Wasser: $Ni_2 S\,O_4 + 6\,H_2O$ und sind mit dem in schiefen rhombischen Prismen krystallisirenden Kobaltsulfat: $Co_2 S\,O_4 + 6\,H_2O$ isomorph. — In höherer Temperatur entweicht das Krystallwasser und es hinterbleibt wasserfreies gelbes Salz, welches in der Rothglühhitze unter Auftreten von Schwefeltrioxyd und Zurücklassung von Nickeloxür zersetzt wird.

Nickel-Kaliumsulfat: $Ni\,K,\,S\,O_4 + 6\,H_2O$; **Nickel-Ammoniumsulfat:** $Ni\,(H_4N),\,S\,O_4 + 6\,H_2O$. Beide Salze krystallisiren aus der mit Kalium- und Ammoniumsulfat versetzten Lösung von Nickelsulfat.

Versetzt man die Lösung von Nickelsulfat mit so viel Ammoniak, dass eine blaue Lösung entsteht, und bringt dieselbe durch Verdampfen im Vacuum zur Krystallisation, so schiessen daraus säulenförmige Krystalle an, deren Zusammensetzung durch die Formel: $Ni_2 S\,O_4 + 2\,(H_4N)_2O$ gegeben werden kann. Leicht löslich in Wasser, die wässrige Lösung wird durch Kochen zersetzt,

es entweicht Ammoniak und Nickelhydrat scheidet sich aus.* (Eine ganz ähnliche Verbindung werden wir unter den Salzen des Kupfers kennen lernen).

Vielleicht kann der Charakter des Salzes besser durch die Formel: $((Ni\,H_3)\,N)_2\,S\,O_4 + 2\,(H_4N)\,H,\,O$ ausgedrückt werden. Es wäre demnach als ein Ammoniumsulfat zu betrachten, in welchem 2 Mgte. Hydrium durch 2 Mgte. Nickel vertreten wären, und in welchem 2 Mgte. Ammoniumhydrat die Function von Krystallwasser hätten.

Nickelcarbonat. Das normale Carbonat ist noch nicht bekannt. Wird die Lösung eines Nickelsalzes mit einer Carbonatlösung versetzt, so entsteht ein apfelgrüner Niederschlag, welcher als eine Verbindung von normalem Carbonat und Nickelhydrat betrachtet werden kann. Der Niederschlag zeigt keine ganz constante Zusammensetzung, in der Regel entspricht ihm nahezu die Formel: $Ni_2\,C\,O_3 + 3\,Ni\,H,\,O$. Der Niederschlag giebt mit Ammoniak eine mit hellblauer Farbe lösliche Verbindung.

Nickel-Kaliumcarbonat: $Ni\,K,\,C\,O_3 + 2\,H_2O$. Wird die Lösung des Nickelsalzes mit Kalium-Hydriumcarbonat der Formel: $K_{1/3}H_{2/3},\,C\,O_3$ versetzt, so scheiden sich kleine glänzende apfelgrüne Krystalle aus, welchen die Formel: $Ni\,K,\,C\,O_3 + 2\,H_2O$ entspricht, und ebenso wird das Nickel-Natriumcarbonat: $Ni\,Na,\,C\,O_3 + 5\,H_2O$ in Würfeln oder Rhomboëdern erhalten.

Wird die Lösung des Nickelsalzes mit Kalium-Hydriumcarbonatlösung versetzt, so entsteht ein apfelgrüner amorpher Niederschlag, in welchem sich nach einiger Zeit dunkelgrüne Prismen bilden. Diesen entspricht die Formel: $Ni\,K_{1/2}H_{1/2},\,C\,O_3 + 2\,H_2O$. Sie sind also als ein Nickel-Kaliumcarbonat zu betrachten, in welchem ½ Mgt. Kalium durch ½ Mgt. Hydrium vertreten ist.

Nickelsilicate. Sie werden als amorphe Niederschläge, aber ohne constante Zusammensetzung erhalten.

c. Tridiodsalze.

Nickelnitrat: $Ni\,N\,O_3 + 3\,H_2O$; salpetersaures Nickeloxydul: [$Ni\,O,\,N\,O_5 + 6\,H\,O$]. Das Salz wird durch Behandeln von Nickel etc. mit Hydriumnitrat erhalten. Smaragdgrüne, an der Luft zerfliessliche Säulen. — Sie geben beim Erhitzen zuerst das Nickelidoxür: Ni'_2O, welches aber in starker Hitze in Nickeloxür übergeht.

Wird die concentrirte heisse Lösung des Salzes mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so entsteht zunächst eine blaue Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten grosse blaue Oktaëder absetzen. Es entspricht ihnen die Formel: $Ni\,N\,O_3 + (H_4N)\,H,\,O$. Geben wir dem Salz die Formel: $((Ni\,H_3)\,N)\,N\,O_3 + H_2O$, so liesse es sich als ein Ammoniumnitrat betrachten, in welchem ein Mgt. Hydrium durch Nickel vertreten ist.

(Durch die Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Lösung eines Nickelsalzes kann die dem schwer löslichen Kobaltsalz entsprechende Verbindung

* Die Lösung dieser Verbindung ist sehr geeignet zum Ueberziehen von Metallen mit einer Schicht von metallischem Nickel auf galvanischem Wege.

erhalten werden. Sie unterscheidet sich aber wesentlich von derselben durch ihre Löslichkeit in Wasser).

Nickelphosphate. Sie werden stets als hellgrüne Niederschläge erhalten und sind den Kobaltsalzen ganz ähnlich. — Dasselbe gilt von den Nickelarsenaten und Nickelantimonaten.

Werden Nickelsalze oder Oxyde mit Borax in der Oxydationsflamme zusammengeschmolzen, so entstehen rothbraune Gläser.

Mischungsgewicht des Nickels. Dasselbe wurde nach derselben Weise wie das des Kobalts durch die Analyse des Nickeloxalats: Ni_2, C_2O_4 bestimmt. Im Mittel von 4 Analysen wurde gefunden, dass letzteres auf 29,084 Gwthe. Nickel 12,024 Gwthe. Carbon enthält. Danach berechnet sich das Mischungsgewicht des Nickels als: $\frac{29,084}{12,024} \cdot 12 = 29$.

Uran.

Mgt: 60 = U; Atgt: 60 = [*U*].

Vorkommen, Geschichte und Darstellung. Dieses in theoretischer Beziehung höchst interessante Metall kommt nur in sehr geringer Menge in der Natur vor und zwar nirgends im isolirten Zustande, sondern stets in Verbindung mit Oxygen; nur sehr selten als Bestandtheil einiger Salze.

Klaproth erkannte 1789 ein Mineral, bis dorthin Pechblende genannt, als das Oxyd eines eigenthümlichen Metalls und nannte dasselbe nach dem Planeten Uranus, welcher nicht lange vorher entdeckt worden war, Uran. Die Pechblende erhielt dann den Namen Uranpecherz.

Das Metall wurde erst 1841 von *Peligot* im isolirten Zustand erhalten, nachdem man lange eine Oxydationsstufe desselben für das Metall selbst gehalten hatte. Nach der zuerst angewandten Methode erhielt *Peligot* das Metall als schwarzes Pulver; 1856 verbesserte er dieselbe und gewann es in compactem Zustand. Es wird ähnlich wie das Aluminium durch Reduction des Uranchlorürs mittels Natrium erhalten.

Eigenschaften. Das Metall ist ausgezeichnet durch ein ungewöhnlich hohes specifisches Gewicht = 18,4. Es ist sehr hart, aber von Stahl ritzbar und etwas hämmerbar. Seine Farbe ist der des Nickels und Eisens ähnlich; erst in der Weissglühhitze schmelzbar. An der Luft läuft es bald gelblich an. In der Rothglühhitze oxydirt es sich unter lebhaftem Erglühen und überzieht sich mit einem schwarzen Oxyd.

a. Uran und die elektronegativen Monode.

Man kennt bisher bloss eine Verbindung zwischen Chlor und Uran. Es ist diese das

Uranchlorür: UCl. — Es wird erhalten, wenn Chlorgas über erhitztes Metall, oder praktischer über ein erhitztes Gemenge von Uranoxyd und Kohle

geleitet wird. Das entstehende Uranchlorür bildet rothe Dämpfe, welche sich zu grünen metallisch glänzenden Oktaëdern condensiren.

Diese sind in Wasser sehr leicht mit grüner Farbe löslich; an der Luft zerfliesslich. Wird die wässrige Lösung gekocht, so findet Zersetzung statt; es entsteht Hydriumchlorür und ein schwarzes Pulver, wahrscheinlich Uranoxür: U_2O, scheidet sich ab. Natriumhydrat fällt aus der Lösung amorphes Uranhydrat.

Uranbromür: $U Br + 2 H_2O$. Grünes zerfliessliches Salz. — Das Uraniodür: $U I$ ist nicht krystallisirbar.

Die Salze des Urans nehmen aus der Luft Oxygen auf, indem die weiter unten beschriebenen Uranylsalze entstehen.

b. Uran und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Uran und Oxygen vereinigen sich nach mehreren Verhältnissen. Die daraus hervorgehenden Verbindungen sind von hohem theoretischen Interesse.

Uranoxür: U_2O; Uranoxydul: $[U O]$. Dieses Oxyd tritt auf, wenn eine der höhern Oxydationsstufen des Urans in Hydriumgas geglüht wird. Die Reduction wird schon bei ziemlich gelinder Hitze bewerkstelligt, aber es ist eine Eigenthümlichkeit des Urans, dass ihm auch in der intensivsten Hitze das Oxygen durch Hydrium nur theilweise entzogen wird; während, wie wir sahen, beim Behandeln der glühenden Oxyde des Eisens, Kobalts und Nickels mit Hydriumgas die betreffenden Metalle zurück bleiben. — In Krystallen kann das Uranoxür erhalten werden, wenn die Lösung eines Uranylsalzes (siehe weiter unten) mit Ammoniumchlorür- und Natriumchlorürlösung vermischt zur Trockne eingedampft und in einem Tiegel bis zum Schmelzen der Masse erhitzt wird. Nach dem Auslaugen der geschmolzenen Masse hinterbleibt das Uranoxür als schwarzes metallisch glänzendes Pulver.

Das Uranoxür hat die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Erhitzen direct mit Chlor zu verbinden, ohne dass Oxygen abgeschieden wird; und die entstandene Verbindung: $(U_2O) Cl$ hat alle Eigenschaften eines gewöhnlichen Chlorürs der generellen Formel: $Me Cl$. Ebenso eigenthümlich wie gegen Chlor ist das Verhalten des Uranoxürs gegen Oxygen. Schon bei schwachem Erhitzen an der Luft geht das amorphe, durch Einwirkung von Hydrium auf eine höhere Oxydationsstufe des Urans erzeugte Uranoxür (das krystallinische erst in etwas höherer Temperatur) durch Oxygenaufnahme in ein Oxyd über, welches auf 3 Mgte. Uran 2 Mgte. Oxygen enthält: U_3O_2. Tritt mit diesem Oxyd Hydriumsulfat in Wechselwirkung, so giebt ersteres unter Wasserbildung an 2 Mgte. Hydrium des Sulfats 1 Mgt. Oxygen ab und es entsteht eine Verbindung, deren Zusammensetzung am Einfachsten durch die Formel: U_3O, SO_4 gegeben ist. Die Entstehung dieser Verbindung veranschaulicht das Schema: U_3O_2 u. H_2SO_4 giebt H_2O u. U_3O, SO_4. Zwei Mischungsgewichte dieser Verbindung setzen sich sehr leicht so um, dass daraus 1 Mgt. gewöhnliches Uransulfat und 1 Mgt. einer Verbindung entsteht, welche ebenfalls alle Eigenschaften der Sulfate zeigt und deren Charakter sich daher am besten durch

die Formel: $(U_2O)_2SO_4$ ausdrücken lässt: $2U_3O, SO_4$ geb. U_2SO_4 u. $(U_2O)_2SO_4$.

Diese sulfatähnliche Verbindung kann noch nach einer andern Methode erhalten werden. Neben dem Oxyd: U_3O_2 existirt nämlich noch ein Oxyd, welches auf 4 Mgte. Uran 3 Mgte. Oxygen enthält und daher durch die Formel: U_4O_3, nach welcher es das Analogon des Eisenoxyds: Fe_4O_3 wäre, bezeichnet werden könnte. Wir nennen es einstweilen Uranoxyd im engern Sinne. Beim Eisenoxyd wurde gezeigt, dass, wenn 1 Mischungsgewicht desselben mit hinreichendem Hydriumsulfat in Wechselwirkung tritt, die 3 Mgte. Oxygen des erstern sich mit 6 Mgtn. Hydrium des Sulfats zu Wasser und die 4 Mgte. Eisen mit den 3 Mgtn. Schwefeltetroxyd zu Ferridsulfat vereinigen: Fe_4O_3 u. $3H_2(SO_4)$ geben $Fe_4(SO_4)_3$ oder wenn wir in diese Formel das kleine Aequivalent des Eisens einführen: $3Fe'_2SO_4$; denn $4Fe = 6Fe'$. — Ganz anders ist aber das Verhalten des Uranoxyds zum Hydriumsulfat. Wie dem Uranoxyd: U_4O_3 durch glühendes Hydriumgas unter Bildung von Hydriumoxür und Uranoxür: U_2O nur $\frac{1}{3}$ seines Oxygens entzogen wird, so ist diess auch bei der Einwirkung des Hydriumsulfats auf das Uranoxyd der Fall. Es vereinigt sich 1 Mgt. Oxygen des Uranoxyds mit den 2 Mgtn. Hydrium des Sulfats zu Hydriumoxür und die übrig bleibenden 2 Mgte. Uranoxür treten direct mit dem Schwefeltetroxyd zu der oben erwähnten Verbindung: $(U_2O)_2SO_4$ zusammen. Diese zeigt, wie schon oben hervorgehoben, alle Eigenschaften der gewöhnlichen Sulfate: Me_2SO_4, nur dass in ihr die 2 Mgte. Uranoxür die Function der 2 Mgte. Metall übernommen haben.

Ganz demselben Verhalten begegnen wir, wenn wir die Wechselwirkung zwischen Eisenoxyd und Uranoxyd einerseits und Hydriumnitrat anderseits ins Auge fassen. 1 Mgt. Eisenoxyd und 6 Mgte. Hydriumnitrat geben 3 Mgte. Hydriumoxür und 6 Mgte. Ferridnitrat: Fe_4O_3 u. $6HNO_3$ geben $3H_2O$ u. $6Fe'NO_3$*, während 1 Mgt. Uranoxyd und 2 Mgte. Hydriumnitrat 1 Mgt. Hydriumoxür und 2 Mgte. der Verbindung: $(U_2O)NO_3$ geben; denn U_4O_3 u. $2HNO_3$ geb. H_2O u. $2(U_2O)NO_3$.

Wir kennen also bis jetzt eine den Chlorüren, den Nitraten und den Sulfaten analoge Verbindung des Urans, in welcher immer 1 Mgt. Uranoxür die Function von 1 Mgt. Metall hat. Zur bessern Vergleichung diene folgende Zusammenstellung:

Generelle Formel der gewöhnlichen Salze	Formeln der entsprechenden Uransalze.
$MeCl$	$(U_2O)Cl$
$MeNO_3$	$(U_2O)NO_3$
Me_2SO_4	$(U_2O)_2SO_4$.

Diese Verbindungen, in welchen das Uranoxür mit dem elektronegativen Bestandtheil der Salze verbunden ist, zeigen, wie sich weiter unten herausstellen wird, alle Eigenschaften der gewöhnlichen Salze.

Nun wurde aber Seite 175 hervorgehoben, dass bei der Wechselwirkung von Oxüren und Salzen wieder Oxüre und Salze auftreten. Hiervon macht

* $6Fe'NO_3 = Fe_4(NO_3)_6$.

das Uranoxür eine Ausnahme. Lässt man dasselbe z. B. auf eine Lösung von Silbernitrat: Ag $N O_3$ einwirken, so wird aus diesem metallisches Silber abgeschieden und das Uranoxür vereinigt sich mit dem Rest des Nitrats, dem Nitrogentrioxyd: $N O_3$, zu der nitratähnlichen Verbindung: $(U_2O)N O_3$. Aus diesem Verhalten geht nun klar hervor, dass dem Uranoxür sowohl in seinen Verbindungen als in Wechselwirkung mit andern Körpern, ähnlich wie dem Ammonium, ganz und gar die Function eines elektropositiven Elements, eines Metalls zukommt, und in der That wurde diese Verbindung des Urans mit dem Oxygen lange Zeit hindurch für das metallische Uran selbst gehalten. Erst als *Peligot* das Uranoxür mit Kohle gemengt in einem Strome Chlorgas erhitzte, und dabei neben der sublimirenden Chlorverbindung, dem Uranchlorür, Carbonmonoxyd und Carbondioxyd auftreten sah, zeigte sich, dass das vermeintliche Metall noch Oxygen enthielt, d. h. ein Oxyd war. Wir werden daher im Folgenden, um in die Nomenclatur Uebereinstimmung zu bringen, das Uranoxür in seinen Verbindungen »Uranyl« und dem entsprechend die oben besprochenen Salze »Uranylsalze, Uranylverbindungen« nennen, ähnlich wie wir beim Antimon für das Antimontrioxyd und Antimonoxychlorid die Benennung Stibyloxür: $(Sb O)_2 O$ und Stibylchlorür: $(Sb O) Cl$ einführten. (Vergleiche Seite 289). Uranyl.

Wie schon erwähnt, wird derjenigen Verbindung des Urans, welche wir Uranoxyd im engern Sinne nannten: U_4O_3 durch Behandlung mit Hydriumgas in der Glühhitze nur 1 Mgt. Oxygen entzogen: U_4O_3 u. 2 H geb. H_2O und 2 U_2O, und es lässt sich demnach auch dieses Oxyd als eine Verbindung von 2 Mgtn. Uranyl (Uranoxür) mit 1 Mgt. Oxygen betrachten, so dass es als ein Oxür der generellen Formel: Me_2O aufzufassen ist. Wir geben demnach dem Oxyd: U_4O_3 die Polarformel: $(U_2O)_2O$ und nennen es Uranyloxür. Die bisher besprochenen Verbindungen des Uranyls erhalten daher folgende Namen:

Uranylchlorür:	$(U_2O)Cl$	entsprechend	Ammoniumchlorür:	$(H_4N)Cl$
Uranyloxür:	$(U_2O)_2O$	,,	Ammoniumoxür:	$(H_4N)_2O$
Uranylnitrat:	$(U_2O)N O_3$	,,	Ammoniumnitrat:	$(H_4N)N O_3$
Uranylsulfat:	$(U_2O)_2S O_4$	,,	Ammoniumsulfat:	$(H_4N)_2S O_4$.

Wie schon oben hervorgehoben, begegneten wir beim Antimon und bis zu einem gewissen Grad noch beim Arsen einigen den Uranylverbindungen ähnlichen Körpern und ausserdem ist hiermit jedenfalls noch folgendes Verhalten des Ferridsulfats und Aluminidsulfats in Uebereinstimmung zu bringen.

Versetzt man nämlich eine Lösung von Ferridsulfat mit wässrigem Bariumhydrat, so entsteht zunächst ein Niederschlag, welcher aus Bariumsulfat und Ferridhydrat besteht. Beim Umschütteln, schneller beim Erwärmen, verschwindet aber das Ferridhydrat wieder, indem es sich mit dem noch übrigen Ferridsulfat zu einer löslichen Verbindung vereinigt, und das Bariumsulfat bleibt rein zurück. Man kann auf diese Weise ziemlich viel Bariumsulfat zufliessen lassen, bis endlich ein bleibender Niederschlag von Ferridhydrat entsteht. Wird nun, wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, die Flüssigkeit abfiltrirt, so bleibt auf dem Filter das Bariumsulfat und in dem Filtrat befindet sich eine Verbindung, welche sämmtliches Eisen des angewandten Sulfats,

aber nur einen Antheil des Schwefeltetroxyds, da der andere Antheil sich mit dem Barium des Bariumhydrats zu Bariumsulfat vereinigte, enthält. Der Vorgang beim Versetzen des Ferridsulfats mit Bariumhydrat lässt sich daher vielleicht am einfachsten durch folgendes Schema geben, in welchem wir jedoch der Einfachheit wegen in das Ferridsulfat für das kleine Aequivalent des Eisens sein Mischungsgewicht einführen und daher für: $3\ Fe'_2 S\ O_4$ die gleichwerthige Formel: $Fe_4 S_3 O_{12}$ setzen. Nehmen wir nun an, dass auf dieses Sulfat 4 Mgte. Bariumhydrat einwirkten, so erhalten wir:

$$\frac{Fe_4\ S_3\ O_{12}}{F_4\ S\ O_6 + 2\ S\ O_3} \quad \text{u.} \quad \frac{4\ Ba\ H\ O}{2\ Ba_2 O + 2\ H_2 O}$$

$$2\ Ba_2 S\ O_4$$

Nach diesem Schema wäre in der Lösung ein Salz enthalten, welches auf 4 Mgte. Metall 1 Mgt. Schwefel und 6 Mgte. Oxygen enthält. Vergleichen wir die Formel: $Fe_4 S\ O_6$ mit der Formel des Uranylsulfats: $(U_2 O)_2 S\ O_4$, so zeigt sich, dass beide Salze gleich viel Mgte. Metall, Schwefel und Oxygen enthalten, und dass sich das Eisensalz, wenn die Formel $Fe_4 S\ O_6$ in $(Fe_2 O)_2 S\ O_4$ umgeschrieben wird, ähnlich wie das Uranylsulfat als ein Ferrylsulfat betrachten lässt, in welchem das Ferrooxür: $Fe_2 O$ als Ferryl die Function eines Metalls hätte.

Ferrylsulfat.

Wird die braunrothe Lösung des Ferrylsulfats zur Trockne eingedampft, so hinterbleibt das Sulfat als gummiartige honiggelbe Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist und an der Luft rasch Wasser anzieht. Wird das trockne Ferrylsulfat bis über einen gewissen Grad erhitzt, so erleidet es eine Veränderung und das so veränderte Sulfat ist nun in Wasser gänzlich unlöslich. — Verdünnt man die wässrige Lösung des Ferrylsulfats, welche stark sauer reagirt, mit viel Wasser, so erleidet es unter gewissen Verhältnissen, beim Erwärmen, plötzlich dieselbe Umänderung, wie das trockne Ferrylsulfat. Es entsteht nämlich ein braungelber Niederschlag und die darüber stehende Flüssigkeit, welche nahezu farblos erscheint, hat, was höchst merkwürdig ist, nun jede Spur von saurer Reaction verloren.

Nehmen wir an, dass unserer Ferrylsulfat genannten Verbindung wirklich die Formel: $(Fe_2 O)_2 S\ O_4$ zukommt, so könnten wir uns vorstellen, dass die Umänderung, welche dieselbe sowohl im trocknen Zustand als in wässriger Lösung erleidet, auf einem Uebergang in ein sogenanntes basisches Ferridsulfat der Formel: $Fe'_6 S\ O_6$ oder $Fe'_2 S\ O_4 + 2\ Fe'_2 O$ beruhe.

Nach der Binärtheorie erhält unser Ferrylsulfat die Formel: $[Fe_2\ O_3,\ S\ O_3]$, denn: $F_4\ S\ O_6 = 2\ [Fe_2\ S\ O_6] = 2\ [Fe_2\ O_3,\ S\ O_3]$. — Nach der Formel: $[Fe_2\ O_3,\ S\ O_3]$ müsste die Verbindung basisch schwefelsaures Eisenoxyd genannt werden, da in den normalen oder neutralen schwefelsauren Salzen auf 1 Atom Oxygen in der Base 1 Atom Säureanhydrid enthalten ist, während in unserem Fall auf die 3 Atome Oxygen im Eisenoxyd nur 1 Atom Schwefelsäureanhydrid vorhanden ist; aber abgesehen davon, dass die Lö-

sung des Ferrylsulfats stark sauer reagirt, unterscheidet sich diese Verbindung auch wesentlich von den basischen schwefelsauren Eisenoxyden durch ihre ungemein leichte Löslichkeit in Wasser. Die Binärformel lässt den Uebergang des löslichen Sulfats in das unlösliche durchaus nicht ersehen, während die Polarformeln diess wenigstens einigermaassen veranschaulichen.

Ganz ähnlich wie das Ferrylsulfat verhält sich eine Lösung von Aluminidsulfat: $Al'_2 S O_4$ gegen Bariumhydrat. Auch hier entsteht ein lösliches Salz, welches sich am einfachsten als ein dem Uranylsulfat analog zusammengesetztes Aluminylsulfat: $(Al_2 O)_2 S O_4$ betrachten lässt. Beide Salze, das Ferrylsulfat und Aluminylsulfat, unterscheiden sich von dem Uranylsulfat nur durch geringere Beständigkeit. — Wir werden später noch auf mehrere andere Oxyde stossen, welche ein ähnliches Verhalten zeigen, die nämlich, wenn sie mit Hydriumsalzen in Wechselwirkung treten, nur einen Theil ihres Oxygen an das Hydrium der Hydriumsalze abgeben; wodurch oxygenreichere Salze als unter gewöhnlichen Verhältnissen auftreten, und man wird immer am besten thun, die beim Uran geltend gemachte Anschauungsweise auch auf jene Verbindungen auszudehnen.

Uranhydrat: U H, O; Uranoxydulhydrat: [*U O, H O*]. Wird ein Uransalz mit Natriumhydratlösung versetzt, so scheidet sich das Uranhydrat als braunschwarzer amorpher Niederschlag aus.

Das Uranhydrat giebt mit Hydriumsalzen die entsprechenden Uranzalze: U H, O u. H N O_3 giebt H_2O u. U N O_3.

Uranyloxür: $(U_2 O)_2 O$; Uransesquioxyd: [$U_2 O_3$]. Man erhält es durch vorsichtiges Erhitzen des entsprechenden Nitrats, des Uranylnitrats: $(U_2 O)$ N O_3 nach dem Schema: 2 $(U_2 O)$ N O_3 giebt O u. 2 N O_2 u. $(U_2 O)_2$ O. — Auf diese Weise erhalten ist das Uranyloxyd ein chamoisgelbes Pulver. — Durch stärkeres Glühen giebt es Oxygen ab und geht in ein grünes Oxyd über, welches auf 3 Mgte. Uran 2 Mgte. Oxygen enthält. Aus weiter unten zu erörternden Gründen legen wir ihm die Formel: U $(U_2 O)$, O bei, und nennen es danach Uran-Uranyloxür. — In Hydriumgas geglüht giebt das Uranyloxür nur $\frac{1}{3}$ seines Oxygens ab und geht in Uranyl oder Uranoxür über: $(U_2 O)_2 O$ geben 2 $U_2 O$ u. O, und ähnlich verhält es sich, wie schon oben bemerkt, gegen Hydriumsalze: $(U_2 O)_2 O$ u. $H_2 S O_4$ giebt $H_2 O$ u. $(U_2 O)_2 S O_4$.

Uranylhydrat: $(U_2O)H,O$; Uransesquioxydhydrat: [$U_2O_3 + HO$]. Dieses Hydrat findet sich in der Natur als citronengelbes zerreibliches amorphes Mineral unter dem Namen Uranocker. Das Hydrat kann nicht auf die gewöhnliche Weise durch Vermischen der Lösung eines Uranylsalzes mit Natriumhydratlösung oder irgend eines andern löslichen Oxürs und Carbonats erhalten werden, da es sich unter diesen Verhältnissen stets mit dem Fällungsmittel vereinigt. — Am einfachsten wird es erhalten durch Einwirkung des Sonnenlichts auf eine Lösung von Uranyloxalat, eine Verbindung, welche wir später kennen lernen werden. Ausserdem entsteht es bei der Einwirkung von Alkohol auf Uranylnitrat und bei der Behandlung von basischem Uranyl-

nitrat, welches durch theilweise Zersetzung des normalen Nitrats durch Hitze erhalten wird, mit Wasser, indem durch den Einfluss des Wassers das basische Nitrat in normales Nitrat und Uranylhydrat übergeht. Durch Hitze wird das Uranylhydrat leicht zersetzt. Mit Hydriumsalzen liefert es Hydriumoxür und die entsprechenden Uranylsalze: $(U_2O)H, O$ u. HCl giebt H_2O u. $(U_2O)Cl$.

Durch Versetzen von Uranylsalzlösungen mit der Lösung eines Oxürs entstehen gelbe Niederschläge, welchen die generelle Formel: $(U_2O)Me, O$ entspricht. Diese Oxüre werden durch Wasser zersetzt, indem ihnen die Hälfte des elektropositiven Metalls als Hydrat entzogen wird, so dass Verbindungen zurückbleiben, welchen die generelle Kormel: $(U_2O)_{4/3}M_{2/3}, O$ entspricht. Auf diese Weise wurden die Verbindungen: $K_{2/3}(U_2O)_{4/3}O$; $Na_{2/3}(U_2O)_{4/3}O$; $Ba_{2/3}(U_2O)_{4/3}, O$ etc. erhalten. — Diese Verbindungen besitzen sämmtlich eine intensiv gelbe Farbe. Mehrere derselben, besonders das Uranyl-Natriumoxür, erleiden in der Porzellanmalerei als gelbe Farbe Anwendung.

Uran-Uranyloxür: $U, (U_2O)O$; Uranoxydoxydul: $[U_2O_3, UO]$. Dieses Oxür kommt in der Natur als Uranpecherz vor und liefert das Material zur Darstellung der übrigen Uranverbindungen. Künstlich wird es durch Erhitzen von Uranyloxür oder Uranoxür erhalten, im ersten Falle unter Abgabe, im zweiten Falle unter Aufnahme von Oxygen. — Die Zusammensetzung dieses Oxyds lässt sich eben so gut durch die Formel: U_3O_2 als durch die Formel: $(U_2O)U, O$ geben; allein da es durch Behandlung mit Hydriumsulfat unter Wasserbildung ein lösliches Salz liefert, welches sehr leicht in Uransulfat und Uranylsulfat übergeht, aber selbst am einfachsten durch die Formel: $(U_2O)U, SO_4$ ausgedrückt wird, somit als Uranyl-Uransulfat zu betrachten ist, ziehen wir die den Oxüren analoge Formel: $(U_2O)U, O$ vor.

Das künstlich erhaltene Uranyl-Uranoxür ist ein olivengrünes Pulver. Bei starkem Glühen entweicht Oxygen mit Hinterlassung eines schwarzen Oxyds, welches auf 6 Mgte. Uran 5 Mgte. Oxygen enthält und dem daher die Formel: U_6O_5 entspricht. Ausserdem könnte es aber auch als ein Oxür betrachtet werden, in welchem $\frac{2}{3}$ Mgte. Uran durch $\frac{2}{3}$ Mgte. Uranyl ersetzt wird und erhielte demnach die Formel: $(U_2O)_{2/3}U_{4/3}, O$.

β. Mit Schwefel.

Uransulfür: U_2S (?); Schwefeluran. Uran vereinigt sich in der Hitze unter Feuererscheinung mit dem Schwefel zu Uransulfür. So erhalten ist es eine schwarzgraue Masse.

Hydriumsulfür verhält sich gegen die Lösungen der Uransalze indifferent, weil das Uran nicht elektropositiv genug ist, um das Hydrium zu deplaciren. Versetzt man dagegen die Lösung eines Uran- oder Uranylsalzes mit der Lösung eines Sulfürs, Natrium- oder Ammoniumsulfhydrats etc., so entsteht ein brauner Niederschlag, der wahrscheinlich eine dem angewandten Salze entsprechende Zusammensetzung hat. Diese Niederschläge sind an der Luft äusserst leicht zersetzbar, und gehen unter Abscheidung von Schwefel nach kurzer Zeit in Uranylhydrat über.

Ueber das Verhalten des Urans zu den übrigen Dioden und Trioden fehlen jedwede Angaben.

a. Monodiodsalze.

Sie sind in Wasser leicht löslich, in hohem Grade unbeständig und beim gegenwärtigen Standpunkt unserer Kenntnisse ohne jedes Interesse.

b. Didiodsalze.

Uransulfat: U_2SO_4; schwefelsaures Uranoxydul: $[UO, SO_3]$. — Das Salz wird durch Wechselzersetzung von Hydriumsulfat und Uranoxür oder Uranhydrat erhalten, und schiesst aus der dunkelgrünen Lösung in grünen Krystallen an. Es kommt unter dem Namen Uranvitriol oder Johannit als seltenes Mineral vor. Mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat giebt es sogenannte Doppelsalze, z. B. H_4N, U, SO_4.

Urancarbonat. Bis jetzt noch nicht bekannt. Werden Uransalze mit der Lösung eines Carbonats versetzt, so entsteht unter Entwicklung von Carbondioxyd ein Niederschlag von Uranhydrat.

c. Tridiodsalze.

Urannitrat. Bis jetzt noch nicht bekannt. Wird Uranhydrat mit Hydriumnitrat behandelt, so findet sogleich Oxydation statt, indem Uranylnitrat entsteht. — Wahrscheinlich lässt sich das Urannitrat durch Wechselwirkung von Uransulfat und Bariumnitrat erhalten: U_2SO_4 u. $2\,BaNO_3$ geb. Ba_2SO_4 u. $2\,UNO_3$.

Uranphosphate. In löslichen Uransalzen entstehen durch die gewöhnlichen löslichen Phosphate grüne amorphe Niederschläge. — Dasselbe gilt von den Uranarsenaten, -Antimonaten und Boraten.

Salze des Uranyls.

Uranylchlorür: $(U_2O)Cl$; gewöhnlich wird diese Verbindung Uranoxychlorid: $[U_2, O_2Cl]$ oder nach der Binärtheorie basisches Uranchlorid: $[U_2Cl_3, 2\,U_2O_3]$ genannt. Es wurde schon oben der Entstehung dieser Verbindung durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Uranoxür Erwähnung gethan und hervorgehoben, weshalb wir der Verbindung die Formel: $(U_2O)Cl$ beilegen. Gewöhnlich wird jedoch die Verbindung als ein Chlorid betrachtet, in welchem ein Theil des Chlors durch Oxygen vertreten ist, wonach sie die atomistische Formel: $[U_2, O_2Cl]$ erhält. Allein diese Verbindung hat in ihrem chemischen Verhalten nicht das Geringste mit den übrigen Oxychloriden gemein, sondern zeigt alle Reactionen der gewöhnlichen Chlorüre. Die dritte Formel: $[U_2Cl_3, 2\,U_2O_3]$ wurde, wie schon erwähnt, nur in Folge der Binärtheorie aufgestellt, denn nach dieser Theorie ist die Formel: $[U_2O_2Cl]$ unzulässig; man multiplicirt sie daher mit 3, wodurch sie in: $[U_6O_6Cl_3]$ übergeht, und schreibt sie als: $[U_2Cl_3 + 2\,U_2O_3]$, betrachtet sie demnach als eine binäre Verbindung aus 1 Atom Uransesquichlorid und 2 Atomen Uransesquioxyd.

Das Uranylchlorür ist gelb, krystallinisch, leicht schmelzbar, in der Glühhitze flüchtig, an der Luft zerfliesslich und in Wasser sehr leicht löslich. Es entsteht auch durch Behandlung von Uranyloxür mit Hydriumchlorür: $(U_2O)_2O$ u. $2\ HCl \div H_2O$ u. $2\ (U_2O)\ Cl$.

Höchst interessant ist das Verhalten des Natriums gegen das wasserfreie Salz in der Hitze, indem hier nicht wie aus den gewöhnlichen Oxüren oder Chlorüren das Metall abgeschieden wird, sondern nur Natriumchlorür entsteht und das Uranyl (Uranoxür) als solches abgeschieden wird, sich also auch in dieser Beziehung genau wie ein Metall verhält.

Kalium-Uranylchlorür: $KCl + (U_2O)\ Cl + H_2O$ oder $K\ (U_2O), (Cl_2) + H_2O$. Man erhält diese interessante Verbindung durch Eindampfen eines Gemenges von Uranylchlorür- und Kaliumchlorürlösung, wobei sie in grüngelben leicht löslichen rhombischen Tafeln anschiesst. Nach der Binärtheorie würde die atomistische Formel dieser Verbindung: $[3\ K\ Cl + U_2\ Cl_3,\ 2\ U_2\ O_3 + 6\ H\ O]$.

Das **Uranylbromür** $(U_2O)\ Br$ ist dem Chlorür ganz ähnlich.

Uranylchlorate etc. leicht lösliche Salze.

Uranylsulfat: $(U_2\ O)_2\ S\ O_4$; drittel schwefelsaures Uransesquioxyd: $[U_2\ O_3,\ S\ O_3]$. Man erhält es am Einfachsten durch Behandeln von Uranylnitrat mit Hydriumsulfat in der Hitze: $2\ (U_2O)\ N\ O_3$ u. $H_2\ S\ O_4$ geb. $2\ H\ N\ O_3$ u. $(U_2O)_2\ S\ O_4$. Wird die wässrige Lösung bis zur Syrupconsistenz eingedampft, so schiessen nach längerer Zeit citronengelbe Krystalle an, denen die Formel: $(U_2O)_2\ S\ O_4 + 2\ H_2O$ entspricht. (Vergleiche oben Seite 556 Ferrylsulfat).

Uranyl-Uransulfat: $(U_2O)\ U, S\ O_4$. Es entsteht durch Behandlung von Uranyl-Uranoxür mit Hydriumsulfat. Hellgrünes in Wasser lösliches Salz. Es ist sehr leicht zersetzbar. Behandelt man es z. B. mit Alkohol, so spaltet es sich in das in Alkohol unlösliche Uransulfat und in in Alkohol leicht lösliches Uranylsulfat.

Aus einer concentrirten wässrigen mit Kalium- oder Ammoniumsulfat versetzten Uranylsulfatlösung schiessen die entsprechenden Doppelsalze an. Ihre Formeln sind: $K, (U_2O)\ S\ O_4 + H_2O$ und $(H_4N)\ (U_2O)\ S\ O_4 + H_2O$.

Das **Uranylcarbonat** scheint für sich (wenigstens unter gewöhnlichen Umständen) nicht existiren zu können.

Versetzt man die Lösung eines Uranylsalzes mit der Lösung eines Carbonats, so entstehen basische Carbonate als gelbe Niederschläge, welche neben dem Uranyl aber zugleich das Metall des angewandten Carbonats enthalten. — Behandelt man dieselben bei gelinder Wärme mit überschüssigem Carbonat, so entstehen lösliche Verbindungen, und beim Erkalten der Lösung schiessen Krystalle an, welchen die generelle Formel: $(U_2O)_{2/3}Me_{4/3},\ C\ O_3$ entspricht.

Uranyl-Ammoniumcarbonat: $(U_2O)_{2/3}(H_4N)_{4/3}\ C\ O_3$ oder $(U_2O)_2\ C\ O_3 + 2\ (H_4N)_2\ C\ O_3$. Es wird auf die so eben beschriebene Weise erhalten. Aus

der concentrirten wässrigen Lösung schiesst es nach und nach in schönen gelben, glänzenden, durchsichtigen monklinoëdrischen Krystallen an. Bei 300° wird es zersetzt. Es entweicht Ammoniak nebst Carbondioxyd und zurück bleibt reines ziegelrothes Uranyloxür. — Es ist eine der wichtigsten Uranverbindungen, weil sich daraus am leichtesten das Uranyloxür erhalten lässt.

Darstellung. Das Uranyl-Ammoniumcarbonat wird stets direct aus dem Uranpecherz dargestellt. Letzteres enthält neben Uran und Oxygen noch Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Blei, Wismuth, Arsen, Schwefel etc. — Man behandelt das gepulverte Mineral zunächst mit Schwefelsäure und Salpetersäure, entfernt aus der so erhaltenen sauern Lösung der verschiedenen Salze durch Hydriumsulfür Kupfer, Blei, Wismuth, Arsen etc. als Schwefelmetalle, filtrirt von diesen ab und kocht das Filtrat mit etwas Salpetersäure, um das Ferrosulfat, welches durch Einwirkung des Hydriumsulfürs auf das Ferridsulfat entstanden ist, wieder in Ferridsulfat überzuführen und versetzt nun die Lösung mit einem Ueberschuss von wässrigem Ammoniak. Hierdurch entsteht ein gelbbrauner Niederschlag, welcher aus Ferridhydrat und Ammonium-Uranyloxür besteht, während sich die übrigen Metalle, wie Mangan, Kobalt, Nickel etc. als sogenannte Doppelsalze in Lösung befinden. Man trennt diese Flüssigkeit durch Filtriren von dem Ferridhydrat und Uranyl-Ammoniumoxür und digerirt das Gemenge dieser beiden Körper mit überschüssigem wässrigem Ammoniumcarbonat. Hierdurch entsteht eine Lösung von Uranyl-Ammoniumcarbonat und das Ferridhydrat bleibt ungelöst zurück. Aus der durch Filtriren vom Ferridhydrat getrennten Lösung schiesst dann bei längerem Stehen das Uranyl-Ammoniumcarbonat in Krystallen an. — Wird die Lösung des Uranyl-Ammoniumcarbonats gekocht, so entweicht Ammoniak nebst Carbondioxyd, und Uranylhydrat, welches aber nicht ganz frei von Ammoniak ist, scheidet sich als gelbes Pulver aus.

Uranyl-Kaliumcarbonat: $(U_2O)_{2/3}K_{4/3}, CO_3$. Man behandelt Uranyl-Kaliumoxür mit wässrigem Kalium-Hydriumcarbonat. Beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme wird das Salz in schön gelben Krystallkrusten erhalten; in Wasser schwer löslich.

Uranylsilicat. — Künstlich als gallertartiger Niederschlag zu erhalten. Werden Silicate, z. B. Glas mit Uranyloxür geschmolzen, so entstehen schöne grüne Gläser, welche gelblich schillern und wahrscheinlich Uran-Uranylsilicate enthalten. Hieraul beruht die Anwendung der Uranoxyde in der Glasfabrication.

c. Tridiodsalze.

Uranylnitrat: $(U_2O)NO_3$. Entsteht durch Einwirkung von Hydriumnitrat auf irgend eines der Uranoxyde. — Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz in grünlich schillernden gelben Krystallen an, entsprechend der Formel: $(U_2O)NO_3 + 3\,H_2O$. Die Binärformel des Salzes ist: $[U_2O_3, NO_5 + 6\,HO]$, wonach es d r i t t e l s a l p e t e r s a u r e s U r a n o x y d genannt wird.

Uranylphosphat: $(U_2O)_2H, PO_4 + 3H_2O$ entsteht als krystallinischer Niederschlag, wenn die Lösung eines Uranylsalzes mit gewöhnlichem Natriumphosphat versetzt wird.

Uranyl-Calciumphosphat: $(U_2O)_2Ca, PO_4 + 4H_2O$. Kommt in der Natur als Mineral unter dem Namen Kalkuranit krystallisirt vor. Es ist mit dem ebenfalls als Mineral vorkommenden und analog zusammengesetzten Uranyl-Kupferphosphat: $(U_2O)_2Cu, PO_4 + 4H_2O$, dem Chalkolith, isomorph.

Werden Uranverbindungen mit Phosphaten zusammengeschmolzen, so entstehen gelblich grüne Gläser. (Erkennung des Urans in der Analyse).

Die **Uranylarsenate** sind den Phosphaten ganz ähnlich.

Uranylborat. Wird als amorpher gelber Niederschlag erhalten.

Gegen schmelzende Borate verhalten sich die Uranverbindungen wie gegen die Phosphate.

V. Gruppe.

Hydrium, Zink, Kupfer, Palladium, Kadmium, Blei, Quecksilber und Silber.

Die Sulfüre dieser Metalle werden durch Hydriumsalze nur schwierig zersetzt. Es entstehen daher, wenn durch die Lösung ihrer Salze Hydriumsulfür geleitet wird, unter Bildung von Hydriumsalzen die entsprechenden Sulfüre als in Wasser unlösliche Niederschläge. Das Zinksulfür ist durch Hydriumsalze am leichtesten zersetzbar, und es wird deshalb nicht vollständig aus seinen Salzlösungen gefällt, wenn der elektronegative Factor des Zinksalzes von bedeutender Intensität ist. So wird z. B. Zinkchlorür: Zn Cl nur theilweise, Zinkacetetat: $Zn((H_3C_2)O_2)$ dagegen vollständig durch das Hydriumsulfür zersetzt. — Gegen Hydriumoxür verhalten sich die Metalle indifferent, mit Ausnahme des Zinks und Kadmiums, sogar in der Glühhitze. Ebenso wird nur durch das Zink aus wässrigen Hydriumsalzen das Hydrium deplacirt, und es unterscheiden sich daher durch diese Eigenschaften die Metalle dieser Gruppe von den bisher besprochenen elektropositiven Metallen. Das Zink bildet nach seinem Verhalten zum Hydriumoxür und den Hydriumsalzen den Uebergang von der Eisengruppe zu dieser Gruppe. Von der Eisengruppe unterscheiden sich diese Metalle wesentlich durch das Fehlen der Chloride und Oxyde der generellen Formeln: Me_4Cl_6 und Me_4O_3.* — Wir werden diese Metalle als Silbergruppe zusammenfassen.

* Es existiren zwar einige Verbindungen, deren Zusammensetzung durch diese Formeln gegeben werden kann, allein sie können kaum als Analoga der entsprechenden Verbindungen der Eisengruppe betrachtet werden.

Hydrium.

Mgt: 1 = H; Atgt: 1 = [*H*].

Syn. **Hydrogenium, Wasserstoff.**

Die Eigenschaften des Hydriums so wie die seiner Verbindungen wurden im Bisherigen schon ausführlich besprochen. S. S. 48 ff.

Nach seinem chemischen Verhalten steht es zwischen dem nächst zu beschreibenden Metall, dem Zink und dem Kupfer. Zink deplacirt das Hydrium aus den meisten seiner Salze, wenn es als der elektropositive Bestandtheil zugegen ist, während sich Kupfer gegen die Hydriumsalze (wenn nicht deren elektropositiver Factor Ursache der eintretenden chemischen Reaction ist, wie z. B. beim Hydriumnitrat) indifferent verhält. — Nach seinem chemischen Verhalten gegen Hydriumsalze scheint das Zink elektropositiver zu sein, als das Hydrium; da jedoch bei chemischen Reactionen ausser dem elektrischen Verhalten noch vor Allem die Cohäsionsverhältnisse, Dichte etc., in Betracht kommen, so ist es wahrscheinlich, dass das Hydrium nicht bloss wegen seines elektrischen Verhaltens durch das Zink deplacirt wird, sondern dass dabei die grosse Flüchtigkeit seiner Verbindungen von hervorragendem Einfluss sind, und dass sogar das Hydrium, wenn es im starren Zustand mit dem Zink in Berührung gebracht werden könnte, sich gegen das letztere elektropositiv verhalten würde.

Der Uebersichtlichkeit wegen lassen wir hier eine Zusammenstellung der wichtigsten im Vorhergegangenen zerstreut stehenden Verbindungen des Hydriums folgen.

a. Hydrium und die elektronegativen Monode.

Hydriumfluorür: H F (Flusssäure). Seite 73. Nur als Gas bekannt.

Hydriumchlorür: H Cl (Salzsäure). Seite 56. Siedet schon bei — 80°. Die concentrirte wässrige Lösung erstarrt bei — 30° zu einer butterartigen Masse, welcher wahrscheinlich die Formel: $HCl + 3 H_2O$ entspricht, und die concentrirte wässrige Lösung von Hydriumchlorür müsste demnach als in seinem Krystallwasser geschmolzenes Hydriumchlorür betrachtet werden.

Hydriumbromür: B Br (Bromwasserstoffsäure). Seite 64. Siedet schon bei — 73°.

Hydriumiodür: H I (Iodwasserstoffsäure). Seite 70. Unter — 51° starr; über — 51° eine farblose Flüssigkeit, welche schon unter — 17° siedet.

b. Hydrium und die elektronegativen Diode.

Hydriumoxür: H_2O (Wasser). Seite 82. Schmelzpunkt 0°; Siedepunkt 100°.

Hydriumsulfür: H_2S (Schwefelwasserstoff). Seite 134. Schmilzt schon bei — 85° und siedet schon unter — 70°.

Hydriumselenür: H_2Se. Seite 183.

Hydriumtellurür: H_2Te. Seite 189.

c. Hydrium und die elektronegativen Triode.

Trihydriumnitrür: H_3N (Ammoniak). Seite 197. Unter — 80° starr; siedet schon bei — 40°.

Trihydriumphosphür: H_3P (nicht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff). Seite 243.

Dihydriumphosphür: H_2P (selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff). Seite 245.

Trihydriumarsenür: H_3As (Arsenwasserstoff). Seite 273.

Trihydriumantimonür: H_3Sb (Antimonwasserstoff). Seite 284.

a. Monodiodsalze.

Hydriumchlorat: $H\,Cl\,O_3$ (Chlorsäurehydrat). Seite 114. Nur als dickliche Flüssigkeit bekannt; sehr leicht zersetzbar.

Hydriumchloret: $H\,Cl\,O_4$ (Ueberchlorsäurehydrat). Seite 116. Starr, krystallinisch, schmilzt bei 40°. In höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig.

Hydriumbromat: $H\,B\,O_3$ (Bromsäurehydrat). Seite 125. Farblose, dickliche Flüssigkeit; zersetzt sich schon bei 100°.

Hydriumiodat: $H\,I\,O_3$ (Iodsäurehydrat). Seite 126. Schiesst aus der wässrigen Lösung in Krystallen an; sehr leicht zersetzbar.

Hydriumiodet: $H\,I\,O_4$ (Ueberiodsäurehydrat). Seite 128. Schiesst aus der wässrigen Lösung in Krystallen der Formel: $H\,I\,O_4 + 2\,H_2O$ an.

b. Didiodsalze.

Hydriumsulfit: $H_2S\,O_3$ (Schwefligsäurehydrat). Seite 149. Scheidet sich mit 8 Mgtn. Krystallwasser: $H_2S\,O_3 + 8\,H_2O$ in Krystallen aus, wenn in Wasser von 0° Schwefeldioxyd geleitet wird. Das Salz spaltet sich schon bei 4° in Schwefeldioxyd und Hydriumoxür.

Hydriumsulfat: $H_2S\,O_4$ (erstes Hydrat der Schwefelsäure, englische Schwefelsäure). Seite 159. Unter — 34° krystallinisch, über — 34° schmilzt es zu einer ölartigen Flüssigkeit (hier mit dem geschmolzenen Kalium- oder Natriumsulfat vergleichbar), siedet bei 326°. — Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es bei 0° mit 1 und 2 Mgtn. Wasser: $H_2S\,O_4 + H_2O$ (zweites Hydrat der Schwefelsäure) und: $H_2S\,O_3 + 2\,H_2O$ (drittes Hydrat der Schwefelsäure). Beide Salze schmelzen über 0° in ihrem Krystallwasser.

Hydriumselenat: $H_2Se\,O_4$ (Selensäurehydrat). Seite 187.

Hydriumtellurat: $H_2Te\,O_4$ (Tellursäurehydrat). Seite 191. Aus der wässrigen Lösung schiesst das Sulfat in Krystallen der Formel: $H_2Te\,O_4 + 2\,H_2O$ an.

Hydriumcarbonat. Scheint wegen der Flüchtigkeit des Hydriumoxürs und Carbondioxyds nicht existiren zu können.

Hydriumsilicat: $H_2Si\ O_3$ (?) oder $H_4Si\ O_4$ (?). Seite 333 und 326.

c. Tridiodsalze.

Hydriumnitrat: $H\ N\ O_3$ (Salpetersäurehydrat). Seite 212. Bei sehr niederer Temperatur starr, schmilzt schon bei — 40° und siedet bei 86°. Das flüssige Hydriumnitrat ist das Analogon der geschmolzenen Nitrate. So aufgefasst erklären sich viele seiner Eigenschaften von selbst.

Trihydriumnitrat: $H_3N\ O_4$ (?). Seite 217 Anmerkung.

Monohydriumphosphphat: $H\ P\ O_3$ (Hydrat der einbasischen Phosphorsäure). Seite 253. Schmilzt erst bei anfangender Glühhitze und beginnt in der Rothgluth zu verdampfen.

Trihydriumphosphat: $H_3P\ O_4$ (Hydrat der dreibasischen Phosphorsäure). Seite 254. Schiesst aus der wässrigen Lösung in Krystallen an, welche leicht schmelzen und sich bei 149° in Monohydriumphosphat und Hydriumoxür spalten.

Tetrahydriumphosphat: $H_4P_2O_7$ (Hydrat der Pyrophosphorsäure oder der zweibasischen Phosphorsäure). Seite 259.

Trihydriumarsenat: $H_3As\ O_4$ (Arsensäurehydrat). Seite 281. Schiesst aus der concentrirten wässrigen Lösung in Krystallen an.

Hydriumantimonat: $H\ Sb\ O_3$ (?) oder $H_3Sb\ O_4$ (?). Seite 292. In Wasser sehr wenig löslich.

Hydriumborat: $H_2\ B\ O_2 + H_2\ O$ (Borsäurehydrat). Seite 341.

Dihydriumborat: $H_2B_4O_7$. Seite 342.

Zink.

Mgt: 32,5 = Zn; Atgt: 32,5 = [*Zn*].

Syn. **Zincum.**

Vorkommen. Das Zink kommt im isolirten Zustand nirgends in der Natur vor, in Verbindung aber mit andern Elementen tritt es in nicht unbedeutender Menge auf. Die wichtigsten Zinkerze sind das unter dem Namen Galmei oder Zinkspath vorkommende Zinkcarbonat: $Zn_2C\ O_3$ und die Zinkblende, Zinksulfür: Zn_2S. — Ausser diesen ist noch für die Gewinnung des Metalls das Kieselzinkerz, ein Zinksilicat: Zn_4H_2, $Si\ O_5$ von Wichtigkeit.

Geschichte. Der Galmei wurde unter dem Namen Cadmia schon in den ältesten Zeiten zur Darstellung des Messings benutzt. Das Metall kam früher nur aus dem Oriente nach Europa und erhielt von *Paracelsus* den Namen Zink. In Deutschland lernte man es erst im achtzehnten Jahrhundert aus seinen Erzen abscheiden. Gegenwärtig bildet seine Gewinnung einen wichtigen Zweig der Metallurgie.

Gewinnung. Das Metall wird immer durch Reduction des Oxürs mittels Kohle gewonnen. Da aber das Zink bei der Temperatur, bei welcher das

Oxür reducirt wird, schon flüchtig ist, so kann es nicht auf dieselbe Weise wie die andern Metalle, z. B. Eisen oder Kupfer, in offenen Oefen ausgeschmolzen werden, sondern die Reduction muss in eigens dazu construirten Destillationsapparaten vorgenommen werden. Der Galmei wird zunächst erhitzt, um ihn in Oxür überzuführen und ebenso wird, wenn Blende, d. h. das Zinksulfür auf Zink verarbeitet werden soll, dieselbe zuerst durch Rösten, wobei Schwefeldioxyd entsteht, in Zinkoxür verwandelt. Die so vorbereiteten Erze werden fein gepulvert, mit Kohle gemengt und in Muffeln oder thönernen Röhren, welche mit Vorlage versehen sind, der Reduction und Destillation unterworfen. — Das so erhaltene rohe Zink wird dann durch Umdestilliren gereinigt. Chemisch reines Zink muss aus chemisch reinem Zinkoxür erzeugt werden.

Eigenschaften. Das Zink ist ein nahezu zinnweisses Metall mit einem Stich ins Bläuliche; stark glänzend, von grossblättrig krystallinischem Gefüge und 6,5 specifischem Gewicht; unter starken Hammerschlägen zerspringend, also spröde. Bei einer Temperaur von 100° geschmeidig; lässt sich zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen und ist dann auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich zähe. Bei 200° wird das Metall aber wieder ganz spröde, so dass es sich bei dieser Temperatur pulvern lässt. — Bis zu 360° erhitzt schmilzt es und ist bei lebhafter Rothgluth flüchtig.

An trockner Luft ist das Zink unveränderlich, an feuchter besonders carbondioxydhaltiger wird es matt und überzieht sich nach und nach mit einer grauen Kruste. An der Luft stark erhitzt, verbrennt es mit intensiv grünlichem Lichte zu weissem in Flocken auftretenden Zinkoxür (*Lana philosophica*) *. Mit Chlor vereinigt es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu Zinkchlorür. Mit Hydriumsalzen liefert es unter Entwicklung von Hydrium die entsprechenden Zinksalze. Ebenso wird durch das Zink aus den Hydraten der löslichen Oxüre das Hydrium deplacirt, indem in Wasser lösliche Oxüre entstehen: Zn u. Na H O giebt H u. Na Zn O. Durch diese Eigenschaft erinnert das Zink an das Aluminium, mit dem es ausserdem auch noch die Eigenschaft gemein hat, sich mit dem Schwefel auch in der Hitze nicht direct zu vereinigen.

a. Zink und die elektronegativen Monode.

Zinkchlorür: Zn Cl; Chlorzink. Wird durch Erhitzen von Zink in Chlorgas erhalten. In der Rothgluth flüchtig, zu einer weissen durchscheinenden Masse sich condensirend. Kann auch durch Destillation des ausgetrockneten aus Wasser krystallisirten Chlorzinks erhalten werden. — Schmilzt schon bei 100°. Das geschmolzene Zinkchlorür verhält sich gegen organische Stoffe ganz ähnlich wie gegen das geschmolzene Hydriumsulfat; indem sie meist unter Bildung von Wasser zersetzt werden.

* Um das Verbrennen des Zinks zu zeigen, erhitzt man dasselbe in einem hessischen Tiegel bis zum Verdampfen, nimmt es aus dem Ofen, hält den Tiegel schief und rührt mit einem Stab. Durch die Oxydation wird so viel Wärme frei, dass das Zink fortfährt zu verdampfen, und verbrennt so mit lebhaft gelblich grüner Flamme zu Oxür, welches in weissen Flocken empor steigt. Die Flamme wird durch das verbrennende Zinkgas bedingt.

In Wasser sehr leicht löslich. An der Luft sehr zerfliesslich. Diese wässrige Lösung wird am einfachsten erhalten durch Behandeln von Zink mit wässrigem Hydriumchlorür. Beim Verdampfen zur Trockne findet theilweise Zersetzung statt. Es entweicht Wasser und Hydriumchlorür mit Hinterlassung eines Oxychlorids, welches sich in hoher Temperatur in gasförmiges Zinkchlorür und in Zinkoxür spaltet. — Da das Zinkchlorür schon etwas über 100^0 schmilzt, aber erst in der Rothgluth verdampft, so eignet es sich ungemein gut als Bad, um Substanzen einer gewissen Temperatur über 100^0 auszusetzen (Chlorzinkbad). Ausserdem findet die wässrige Lösung des Zinkchlorürs zum Imprägniren der Eisenbahnschwellen, wodurch diese weniger leicht der Zerstörung durch Feuchtigkeit ausgesetzt sind, ausgedehnte Anwendung.

Wird zu einer concentrirten Lösung von Zinkchlorür Ammoniak gegeben, bis der anfänglich entstehende Niederschlag wieder verschwunden ist, so schiessen beim Erkalten glänzende Schuppen an, welche auf 2 Mgte. Zinkchlorür 4 Mgte. Ammoniak u. 1 Mgt. Wasser enthalten und deren Zusammensetzung daher durch die Formel: $2\,Zn\,Cl + 4\,H_3N + H_2O$ gegeben werden könnte. Vielleicht thut man am besten, der Verbindung die Formel: $2\,(Zn\,H_3, N)\,Cl + (H_4N)_2O$ oder $((Zn\,H_3, N)_{1/2}(H_4N)_{1/2})\,(Cl_{1/2}(O_{1/2})_{1/2})$ beizulegen. Wird das Salz bis auf 150^0 erhitzt, so entweicht Wasser und Ammoniak mit Hinterlassung einer Verbindung, welche nach ihrer Zusammensetzung als Zinkammoniumchlorür: $(Zn\,H_3, N)\,Cl$ betrachtet werden kann: $3\,(Zn\,H_3, N)\,Cl + (H_4N)_2O$ giebt $2\,H_3N$ u. H_2O u. $2\,(Zn\,H_3, N)\,Cl$.

Zink-Ammoniumchlorür: $4\,((H_4N)_{1/2}Zn_{1/2})Cl + H_2O$ oder $((H_4N)_{1/2}Zn_{1/2})Cl + \frac{1}{4}\,H_2O$ (?). Schiesst aus der concentrirten Lösung der beiden Salze in zerfliesslichen Krystallen an. — Es ist im Wesentlichen die Lösung dieses Salzes, welche als Löthwasser Anwendung findet.

Zink-Kaliumchlorür: $Zn_{1/2}K_{1/2}, Cl + \frac{1}{4}\,H_2O$ (?). Dem vorigen Salz ganz ähnlich.

Gegen Brom und Iod verhält sich das Zink genau wie gegen Chlor, und die hierher gehörigen Salze sind die vollkommenen Analoga der Chlorzinkverbindungen.

Zinkfluorür: $Zn\,F$. In Wasser schwer löslich.

Zinksilicofluorid: $Zn_2\,Si\,F_6 + 7\,H_2O$. In Wasser leicht löslich, aus der concentrirten Lösung schiesst das Salz in säulenförmigen Krystallen an.

b. Zink und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Wenn Luft auf Zink einwirkt oder wenn das Zink längere Zeit bei Luftzutritt im geschmolzenen Zustand erhalten wird, so überzieht es sich mit einem grauen Häutchen, welches wahrscheinlich eine niederere Oxydationsstufe als das Zinkoxür ist und Zinksuboxyd genannt wird; ist ohne weiteres Interesse.

Zinkoxür: Zn_2O; Zinkoxyd: [*Zn O*]. Es wird entweder durch Verbrennen des Zinks oder durch Erhitzen des Carbonats oder Hydrats erhalten.

Das durch Verbrennen des Zinks erhaltene Oxyd führte seines wolligen Ansehens wegen früher den Namen *Lana philosophica*, in der Pharmacie wird es *Flores Zinci* genannt. Im Handel führt das Zinkoxür den Namen Zinkweiss. — (Vergleiche Seite 566 Anmerkung).

Eigenschaften. Blendend weiss, gewöhnlich amorph; in den obern Theilen von Schmelzöfen, in welchen zinkhaltige Erze verarbeitet werden, findet es sich zuweilen in blassgelben glänzenden Krystallen. Beim Erhitzen wird das Zinkoxür gelb; mit dem Löthrohr erhitzt, leuchtet es mit intensiv grünlich gelbweissem Lichte, nach dem Erkalten wird es jedesmal wieder weiss. Nach dem Glühen leuchtet es einige Zeit im Dunkeln. — Das Zinkoxür ist auffallender Weise nicht durch glühendes Hydriumgas, sondern nur durch Kohle reducirbar. — Mit Hydriumsalzen giebt es Wasser und die entsprechenden Zinksalze.

Das Zinkoxür wird gegenwärtig in grossen Massen auf den Zinkhütten dargestellt, weil es statt des bis jetzt fast ausschliesslich in Gebrauch gewesenen giftigen Bleiweisses als Anstrich- und Malerfarbe die ausgedehnteste Anwendung erleidet.

Wird Zinkoxür mit einer concentrirten Lösung von Zinkchlorür zu einem Brei angerührt, so erhält man eine Masse (Zinkoxychlorür), die wie der Gypsbrei nach kurzer Zeit fest wird, und vor dem erhärteten Gyps die gute Eigenschaft, nun in Wasser ganz unlöslich zu sein, voraus hat. Diese Masse findet ebenfalls in der Technik verschiedene Anwendung und ist ganz besonders zu Zahnkitt geeignet.

Zinkhydrat: Zn H, O; Zinkoxydhydrat: [*Zn O*, *H O*]. Wird als amorpher weisser Niederschlag erhalten, wenn eine Zinksalzlösung mit der wässrigen Lösung eines Oxürs versetzt wird. Bei Gegenwart von überschüssigem Oxür entsteht ein leicht lösliches zinkhaltiges Hydrat.

In Zinksalzlösungen, welche zugleich ein Ammoniumsalz enthalten, wird durch Ammoniak kein Niederschlag erzeugt. Aus demselben Grunde wird aus Zinklösung das Zink nur theilweise durch Ammoniak als Zinkhydrat gefällt.

Kalium-Zinkoxür: K Zn, O. Wird Zinkhydrat mit wässrigem Kaliumhydrat versetzt, so erhält man eine Lösung dieser Verbindung. Sie kann aus der wässrigen Lösung in Krystallen erhalten werden.

Aehnliche Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Natriumhydrat auf Zinkoxür. Wird in die Lösung eines solchen Oxürs Hydriumsulfür geleitet, so entsteht ein weisser Niederschlag von Zinksulfür. Durch dieses Verhalten ist das Zink vor allen andern Metallen ausgezeichnet, und es beruht deshalb hierauf in der Analyse die sicherste Methode zum Nachweis dieses Metalls.

Aluminid-Zinkoxür: $Zn_{1/2} Al'_{3/2}$, O. Kommt als Mineral unter dem Namen Gahnit vor.

Hierher gehört noch das unter dem Namen Franklinit vorkommende Mineral. Es entspricht ihm die generelle Formel: Zn $(Fe'_n Mn'_{1-n})$, O, worin annähernd $n = \frac{2}{3}$.

Befeuchtet man Zinkoxür mit Kobaltnitratlösung und glüht, so entsteht eine schöne grüne Farbe, Rinmannsches Grün, welche als ein kobalt- und zinkhaltiges Oxür zu betrachten ist.

Mit Schwefel.

Wie oben schon erwähnt, vereinigen sich Zink und Schwefel auch in der Hitze nicht direct mit einander; der Schwefel verdampft, bevor das Zink bis auf die zur Vereinigung erforderliche Temperatur erhitzt ist. (Der Versuch, die Vereinigung dadurch zu bewirken, dass Schwefelgas über möglichst stark erhitztes Zink geleitet wird, scheint noch nicht angestellt zu sein).

Werden dagegen Zinkspäne mit Fünffach-Schwefelkalium (Kaliumtetrasulfosulfat) gemengt und erhitzt, so findet eine explosionsartige Einwirkung statt, indem sich Zinksulfür bildet. Auch durch Erhitzen von Zinkoxür und Schwefel entsteht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd Zinksulfür; ebenso durch Wechselwirkung von erhitztem Zinkoxür und Hydriumsulfür: Zn_2O u. H_2S giebt Zn_2S u. H_2O.

Das Zinksulfür kommt in der Natur als Zinkblende in grosser Menge vor. Zuweilen in grossen schönen durchscheinenden Krystallen des regulären Systems. Gelb bis dunkelbraun, von 3,9 specifischem Gewicht. Das natürlich vorkommende Sulfür wird von den Hydriumsalzen nur sehr schwierig angegriffen.

Wird in ein Zinksalz Hydriumsulfür geleitet, so scheidet sich Zinksulfür als weisser Niederschlag ab; jedoch bleibt ein Theil des Zinks in Lösung. Die Menge desselben hängt ab von der Natur des Zinksalzes, d. h. von der des entstehenden Hydriumsalzes und der Concentration der Lösung. — Wird die Zinksalzlösung dagegen mit Natrium- oder Ammoniumsulfhydrat versetzt, so findet vollständige Umsetzung statt, indem sämmtliches Zink als weisses Zinksulfür ausgeschieden wird.

Das künstlich erhaltene Zinksulfür ist das einzige in Wasser unlösliche Sulfür, welches eine weisse Farbe besitzt.

Das Verhalten des Zinks zum Selen und Tellur ist ohne weiteres Interesse.

c. Zink und die elektronegativen Triode.

Durch Erhitzen von Zinkchlorür in Hydriumphosphür entsteht ein graues metallglänzendes Phosphorzink. Es wird weder von Wasser noch von Hydriumchlorür zersetzt. Phosphor lässt sich mit Zink in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. — Dasselbe gilt vom Arsen und Antimon.

a. Monodiodsalze.

Zinkchlorat: $Zn\,Cl\,O_3 + 3\,H_2O$; chlorsaures Zinkoxyd. Leicht lösliches, zerfliessliches Salz. — Zinkbromat: $Zn\,Br\,O_3 + 3\,H_2O$. — Zinkiodat: $Zn\,I\,O_3 + H_2O$. Weisses krystallinisches Pulver.

b. Didiodsalze.

Zinksulfit: $Zn_2\,S\,O_3 + 2\,H_2\,O$; schwefligsaures Zinkoxyd: [$ZnO,\ SO_2 + 2\,HO$]. Krystallinisches Pulver, in Wasser schwer löslich, geht an der Luft in Sulfat über.

Zinksulfat: $Zn_2 S O_4 + 7 H_2 O$; schwefelsaures Zinkoxyd: [$Zn O, S O_3 + 7 H O$]: Zinkvitriol. — Wird im Grossen gewonnen durch Rösten und Auslaugen der Blende. In den Laboratorien wird es immer als Nebenproduct bei der Darstellung des Hydriums erhalten. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Lässt man die Lösung durch Verdunsten krystallisiren, so schiessen daraus grosse Krystalle an, beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung krystallisirt es in kleinen Krystallnadeln. In beiden Fällen sind die Krystalle mit dem Magniumsulfat isomorph. — Bringt man die Lösung bei 30° zur Krystallisation, so schiessen daraus Krystalle mit 6 Mgtn. Wasser: $Zn_2 S O_4 + 6 H_2 O$ an. — Werden die Krystalle von 7 Mgtn. Wassergehalt erhitzt, so schmelzen sie in ihrem Krystallwasser und entlassen bei 100° 6 Mgte. desselben. Das letzte Mgt. Krystallwasser entweicht erst bei viel höherer Temperatur. In der Glühhitze wird auch das wasserfreie Sulfat zersetzt. Es entweicht mit Hinterlassung von Zinkoxür Schwefeltrioxyd.

Das Zinksulfat erleidet in der Kattundruckerei und in der Medicin etc. Anwendung.

Mit Ammoniak giebt das Salz ähnliche Verbindungen wie das Chlorür.

Das Zinksulfat bildet mit den Sulfaten des Kaliums und Ammoniums Salze der Formeln: $Zn K, S O_4 + 3 H_2 O$ u. $(H_4 N) Zn, S O_4 + 3 H_3 O$; ausserdem sind noch die Salze der Formeln: $Na Zn, S O_4 + 2 H_2 O$; $Mg Zn, S O_4 + 7 H_2 O$ und $Ni Zn, S O_4 + 7 H_2 O$ bekannt.

Zinksulfosulfat: $Zn S (S O_3)$; dithionigsaures Zinkoxyd: [$Zn O, S_2 O_2$]. Wird Zink mit wässrigem Schwefeldioxyd behandelt, so entsteht Zinksulfit, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen auskrystallisirt, und Zinksulfosulfat, welches in Lösung bleibt. Beim Abdampfen wird diese Lösung zersetzt, es scheidet sich Zinksulfür aus und in Lösung bleibt Zinktrithionat: $Zn_2 S_3 O_6$ oder $Zn S O_3 + Zn S (S O_3)$.

Zinkcarbonat: $Zn_2 C O_3$; kohlensaures Zinkoxyd: [$Zn O, C O_2$]. Kommt in Rhomboëdern krystallisirt als Galmei in der Natur vor und ist das wichtigste Zinkerz.

Wird die Lösung eines Zinksalzes mit der eines Carbonats versetzt, so entsteht unter Entweichen von Carbondioxyd ein weisser Niederschlag, der zu einer amorphen pulverigen Masse eintrocknet. Es entspricht ihm in der Regel die Formel: $Zn_2 C O_3 + 3 Zn H, O$, weshalb er als eine Verbindung von normalem Carbonat mit Zinkhydrat betrachtet werden kann.

Wird die Zinksalzlösung mit der Lösung von Natrium-Hydriumcarbonat versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher als: $Zn_2 C O_3 + H_2 O$ betrachtet werden kann. Ausserdem kennt man noch das Carbonat der Formel: $K Zn, C O_3 + H_2 O$; und mehrere basische Salze, welchen eine ähnliche Zusammensetzung zukommt.

Zinksilicate. Es kommt in der Natur ein Zinksilicat in ziemlicher Menge unter dem Namen unedler Galmei, Kieselzinkerz oder Zinkglas, vor. Es krystallisirt im rhombischen System. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel: $Zn_2 Si O_3 + 2 Zn H, O$ oder $Zn_4 H_2, Si O_5$. Wird ebenfalls auf Zink verarbeitet.

In Lösungen der Zinksalze erzeugen die Lösungen der Silicate amorphe Niederschläge.

c. Tridiodsalze.

Zinknitrat: Zn N O_3; salpetersaures Zinkoxyd: [*Zn O, N* O_5]. Durch Behandlung von Zink, Zinkoxür oder Carbonat mit Hydriumnitrat zu erhalten. Aus der concentrirten Lösung schiesst das Salz in 4 seitigen an der Luft zerfliesslichen Prismen an.

Zinkphosphate. Wird die Lösung eines Zinksalzes mit gewöhnlichem Natriumphosphat versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welchem die Formel: $Zn_2 H, P O_4 + H_2 O$ entspricht. Ebenso sind die übrigen Phosphate meist in Wasser unlöslich.

Trizinkarsenat: $Zn_3 As O_4 + 4 H_2 O$. Kommt in einer Kobaltgrube bei Schneeberg als Sinter vor. Das Zink ist theilweise durch Kobalt und Nickel vertreten.

Die künstlichen Arsenate werden meist als amorphe Niederschläge erhalten.

Zinkborat. Wird als amorpher Niederschlag erhalten.

Mischungsgewicht des Zinks. Das Mischungsgewicht des Zinks wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt, wobei jedoch ziemlich von einander abweichende Resultate erhalten wurden. — Durch Oxydation von Zink mittels Hydriumnitrat, Eindampfen, Glühen und Wägen des Zinkoxürs wurde für das Mischungsgewicht des Zinks im Mittel von 4 Versuchen die Zahl 32,5 gefunden.

Kadmium.

Mgt: 56 = Cd; Atgt: 56 = [*Cd*].

Vorkommen. Das Kadmium gehört zu den sehr sparsam vorkommenden Metallen, und tritt fast nur als Begleiter des Zinks in den Zinkerzen und zwar auch hier nur in sehr geringer Menge auf.

Geschichte. Es wurde im Jahre 1817 fast gleichzeitig von *Stromeyer* und *Hermann* entdeckt. Ersterer nannte es nach dem lateinischen Namen des Galmeis *Cadmia fossilis* Cadmium und untersuchte seine chemischen Eigenschaften. Das Kadmium wird als Nebenproduct bei der Zinkgewinnung erhalten. — Da das Kadmium viel leichter flüchtig ist wie das Zink, so enthält der zuerst übergehende Antheil bei der Destillation des Galmeis fast den sämmtlichen Kadmiumgehalt des Erzes. Das chemisch reine Kadmium erhält man durch Destillation von reinem mit Kohle gemengten Kadmiumoxür.

Eigenschaften. Das Kadmium ist ein fast zinnweisses, sehr dehnbares Metall von 8,7 specifischem Gewicht. Sehr weich, sehr leicht schmelzbar, und bei bedeutend niedererer Temperatur als das Zink flüchtig; an der Luft unveränderlich. Beim starken Erhitzen entzündet es sich und verbrennt mit

Flamme, welche einen braunrothen Rauch von Kadmiumoxür ausstösst. Mit Chlor vereinigt es sich zu Kadmiumchlorür.

Aus Hydriumsalzen wird durch das Kadmium das Hydrium nur sehr schwierig deplacirt. Das Wasser wird von Kadmium erst in einer Temperatur zersetzt, bei welcher das Kadmium schon gasförmig ist. Aus einem Gemenge von Wassergas und Kadmiumgas setzt sich unter Freiwerden von Hydrium braunes Kadmiumoxür ab.

a. Kadmium und die elektronegativen Monode.

Kadmiumchlorür: Cd Cl; Chlorkadmium. Entsteht durch Erhitzen von Kadmium in Chlorgas (als glänzende Schuppen) oder in wässriger Lösung durch Behandlung von Kadmiumoxür oder -carbonat mit Hydriumchlorür. — Aus der wässrigen Lösung schiessen wasserhaltige Krystalle an, welche an trockner Luft verwittern. Die verwitterten Krystalle schmelzen beim Erhitzen ohne Zersetzung, in höherer Temperatur flüchtig.

Es verbindet sich ähnlich wie das Zinkchlorür mit Ammoniak. Auch giebt es mit Kalium-, Ammonium- und Natriumchlorür krystallisirbare Doppelsalze.

Das Verhalten gegen Brom und Iod ist dem gegen Chlor ganz ähnlich.

Das Kadmiumfluorür ist schwer löslich.

Kadmiumsilicofluorid: $Cd_2 Si F_6$. In Wasser leicht löslich, aus der concentrirten wässrigen Lösung schiesst das Salz in wasserhaltigen langen säulenförmigen Krystallen an.

b. Kadmium und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Kadmiumoxür: $Cd_2 O$; Kadmiumoxyd: [*Cd O*]. Wird durch Verbrennen an der Luft, oder durch Erhitzen des Carbonats oder Nitrats als braunes rothes amorphes Pulver erhalten. Durch Kohle schon bei geringer Hitze reducirbar; mit Hydriumsalzen liefert es die entsprechenden Kadmiumsalze.

Kadmiumhydrat: Cd H, O; Kadmiumoxydhydrat: [*Cd O, H O*]. Wird durch Natriumhydrat aus einer Kadmiumsalzlösung als weisser amorpher Niederschlag gefällt. Giebt mit überschüssigem Natrium- oder Kaliumhydrat keine in Wasser lösliche Oxüre. — Unterschied vom Zinkhydrat. — Wird das Kadmium mit Ammoniak versetzt und dieses in Ueberschuss zugegeben, so entsteht unter Verschwinden des Niederschlags ein lösliches Kadmiumammoniumsalz, z. B.: $(Cd\ H_3, N)\ Cl$.

Mit Schwefel.

Kadmiumsulfür: $Cd_2 S$. Findet sich als sehr seltenes honiggelbes Mineral: Greenockit. Das Kadmium vereinigt sich auch in der Hitze nur schwierig mit dem Schwefel. Leicht entsteht aber das Sulfür durch Einwirkung von Schwefel auf erhitztes Kadmiumoxür. — Das Kadmiumsulfür wird nur von heissen concentrirten Lösungen der Hydriumsalze zersetzt. (Mit Aus-

nahme des Hydriumnitrats, welches zugleich oxydirend wirkt). Leitet man daher durch die Lösung eines Kadmiumsalzes Hydriumsulfat, so findet vollständige Zersetzung statt. Es scheidet sich der ganze Gehalt an Kadmium als gelbes Kadmiumsulfür aus und in Lösung befindet sich das entsprechende Hydriumsalz. — (Hierauf beruht die beste Methode zur völligen Trennung des Kadmiums vom Zink). Das so erhaltene Kadmiumsulfür ist ein lebhaft gelber amorpher Niederschlag, welcher sich nur mit ganz concentrirten und erwärmten wässrigen Hydriumsalzen in Hydriumsulfür und Kadmiumsalz umsetzt. In sehr hoher Hitze schmelzbar, beim Erkalten erstarrt es zu glimmerartigen Schuppen. Wird es mit einem Gemenge von Kaliumcarbonat und Schwefel geschmolzen, so findet man es nach dem langsamen Erkalten der Schmelze zuweilen in den Formen des Greenockits krystallisirt.

Das als Niederschlag erhaltene gelbe Kadmiumsulfür ist eine sehr geschätzte Malerfarbe und eignet sich gleich gut zur Wasser- als zur Oelmalerei.

Ueber das Verhalten des Kadmiums zu den Trioden ist so gut wie nichts bekannt.

a. Monodiodsalze.

Sie sind den entsprechenden Zinksalzen völlig ähnlich.

b. Didiodsalze.

Kadmiumsulfat: $Cd_2 S O_4 + 4 H_2 O$. Wird am einfachsten durch Behandeln von Kadmium mit Hydriumsulfat unter Zugabe von Hydriumnitrat, welches durch seinen oxydirenden Einfluss günstig für die Sulfatbildung wirkt, erhalten.

Aus der concentrirten wässrigen Lösung schiesst das Salz in ausgezeichnet schönen farblosen Krystallen der Formel: $Cd_2 S O_4 + 4 H_2 O$ an. Die Krystalle entlassen Wasser beim Erwärmen ohne vorher zu schmelzen.

Mit dem Kalium- und Ammoniumsulfat giebt es Doppelsalze, welche den Formeln: $K Cd, S O_4 + 3 H_2 O$ u. $(H_4 N) Cd, S O_4 + 3 H_2 O$ entsprechen.

Kadmiumcarbonat: $Cd_2 C O_3$. Der weisse Niederschlag, welcher von Kadmiumsalzen durch Carbonatlösung entsteht, kann als normales Carbonat, welchem etwas Hydrat beigemengt ist, betrachtet werden. Es ist diess für das Kadmium charakteristisch, indem fast alle Metalle vom Mangan und Eisen an durch Fällung ihrer Salze nur sehr stark basische Carbonate liefern.

Kadmiumsilicat. Nur als durch Fällen entstandener amorpher Niederschlag bekannt.

c. Tridiodsalze.

Kadmiumnitrat: $Cd N O_3$. Aus der concentrirten Lösung des Salzes schiessen säulenförmige Krystalle der Formel: $Cd N O_3 + 2 H_2 O$ an. Sind in Wasser leicht löslich, an der Luft zerfliesslich.

Kadmiumphosphate. Sie sind den Zinksalzen ganz ähnlich. Treten meist als amorphe weisse Niederschläge auf.

Dasselbe gilt von dem Arsenat, Antimonat und Borat.

Mischungsgewicht des Kadmiums. Im Mittel von 9 Versuchen wurde gefunden, dass durch Behandeln von erhitztem Kadmiumsulfat mit trocknem Hydriumsulfür 69,231 Gwthe. Kadmiumsulfür erhalten werden: $Cd_2 S O_4$ u. 4 $H_2 S$ geben 4 $H_2 O$ u. 4 S u. $Cd_2 S$; es sind also in 100 Gwthn. Kadmiumsulfat mit 69,231 Gwth. Kadmiumsulfür 30,769 Gwthe. Oxygen verbunden, daraus berechnet sich das Mischungsgewicht des Kadmiumsulfürs als: $\frac{69,231}{30,769} . 4 . 16 = 144$, und da im Kadmiumsulfür nach der Formel: $Cd_2 S$ auf 1 Mgt. Schwefel 2 Mgte. Kadmium enthalten sind, so ist das Mischungsgewicht des Kadmiums $\frac{144 - 32}{2} = 56$.

Kupfer.

Mgt: 31,7 = Cu; Atgt: 31,7 = [*Cu*].

Syn. **Cuprum.**

Vorkommen. Das Kupfer gehört zu den ziemlich verbreiteten Metallen. Es kommt theils gediegen vor, d. h. im isolirten Zustand, theils als Oxyd, theils als Bestandtheil verschiedener Salze; am häufigsten aber ist sein Vorkommen in Verbindung mit Schwefel.

Das gewöhnlichste Kupfererz ist der Kupferkies, eine Verbindung von Kupfer, Eisen und Schwefel.

Geschichte. Das Kupfer war schon im hohen Alterthum bekannt und im Gebrauch. Nach der Insel Cypern, woher es vorzugsweise bezogen wurde, erhielt es den Namen *Aes cyprium*, woraus später die lateinische Benennung »Cuprum« entstanden ist. Bei den Alchimisten führte es den Namen »Venus«.

Gewinnung. Die schwefelhaltigen Kupfererze, und das sind sie meistens, werden zuerst geröstet, um einen Theil des Schwefelkupfers in Kupferoxür überzuführen. Darauf werden sie mit Kohle und Zuschlag, d. h. leicht schmelzbaren Silicaten, gemengt in Schachtöfen oder auch Flammöfen ausgeschmolzen. Bei diesem Processe geht das Oxygen des Kupferoxürs an das Eisen des beigemengten Schwefeleisens, und der Schwefel des letztern an das Kupfer. Das Eisenoxyd wird von dem Zuschlag aufgenommen, wodurch sehr leicht schmelzbare Schlacken, eisenreiche Silicate, entstehen, und auf dem Boden des Ofens sammelt sich schwefelhaltiges Kupfer an, welches Kupferstein genannt wird, aber noch immer ziemlich viel Eisen enthält. Der Kupferstein wird von Neuem geröstet und wieder mit Kohle und wenig metallhaltenden Silicaten (Schlacken) zusammengeschmolzen, wobei ein an Kupfer reicher Stein erhalten wird. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man einen Regulus, welcher nur noch wenig Eisen und andere Verunreinigung enthält, und Schwarzkupfer genannt wird. — Das Schwarzkupfer wird nun geschmolzen und durch einen darauf geleiteten Luftstrom der Schwefel und die leichter oxydirbaren Metalle oxydirt, wodurch sie dann in die Schlacke

übergehen. Dieser Process heisst das Gaarmachen des Kupfers und muss so lange fortgesetzt werden, bis das Kupfer völlig rein ist.

Werden schwefelfreie Erze auf Kupfer verarbeitet, z. B. Kupferoxüre oder -carbonate, so ist der Process viel einfacher.

Eigenschaften. Das reine Kupfer ist von blassrother ganz eigenthümlicher Farbe; krystallisirt im Würfel und Oktaëder, von 8,8 specifischem Gewicht, sehr geschmeidig und sehr fest; lässt sich zu dünnem Draht ausziehen und zu dünnen Blättchen ausschlagen; schmilzt in lebhafter Rothgluth und beginnt in der Weissgluth zu verdampfen. Die Dämpfe verbrennen mit grüner Flamme. An trockner Luft unveränderlich; an feuchter, besonders carbondioxydhaltiger überzieht es sich mit einem wasserhaltigen grünen basischen Carbonat.

Beim Glühen an der Luft bedeckt es sich mit einer braunen oder schwarzen Rinde, welche aus einer niedrigeren Oxydationsstufe als das Oxür besteht (Kupferhammerschlag). In Chlorgas verbrennt es beim Erhitzen mit lebhafter Feuererscheinung. Bringt man in eine mit Chlor gefüllte Flasche einen am untern Ende glühenden Kupferdraht, so verbrennt der ganze Draht zu Chlorkupfer. Ebenso verbrennt dünnes Kupferblech in Schwefeldampf unter Feuererscheinung zu Schwefelkupfer.

Das Wasser wird auch in starker Glühhitze vom Kupfer nicht zersetzt und eben so wenig wird dadurch aus Hydriumsalzen das Hydrium deplacirt. Das Kupfer ist also wie das Kadmium entschieden elektronegativer als das Hydrium. Von Hydriumnitrat wird das Kupfer unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd: N O in Kupfernitrat übergeführt. Bei Gegenwart von Luft giebt das Kupfer mit wässrigem Ammoniak eine lösliche Verbindung.

In fein zertheiltem Zustand wird das Kupfer erhalten durch Reduction des Oxürs durch Hydrium nach der Seite 524 bei Eisenoxyd besprochenen Methode. Die Reduction findet schon bei ganz gelinder Temperatur statt. Das so reducirte Kupfer ist sehr leicht oxydirbar und entzündet sich zu Oxür verbrennend schon bei schwachem Erhitzen.

Bringt man in die wässrige Lösung eines Kupfersalzes metallisches Eisen oder Zink, so scheidet sich das Kupfer in schwammiger Form ab und in Lösung befindet sich das entsprechende Eisen- oder Zinksalz. (Cementkupfer): Cu Cl u. Zn giebt Zn Cl u. Cu. Auch das so ausgeschiedene Kupfer ist sehr leicht oxydirbar und wird am besten in einem Hydriumstrom getrocknet. Legt man in eine Kupfersalzlösung ein Stückchen Phosphor, so überzieht sich dasselbe mit metallischem krystallinischen Kupfer und nach kurzer Zeit ist keine Spur von Kupfer mehr in Lösung. Letztere enthält neben dem entsprechenden Hydriumsalz Hydriumphosphit. Wird in eine heisse Lösung von Kupfersulfat Schwefeldioxyd geleitet, so wird dadurch unter Bildung von Hydriumsulfat das Kupfer als krystallinisch schimmerndes Pulver ausgeschieden.

In schönen ziemlich regelmässigen Krystallen erhält man das Kupfer durch die Elektrolyse von Kupfersalzlösungen besonders dann, wenn dieselben ziemlich viel Hydriumsalz enthalten und der Strom nicht zu stark ist.

Das Kupfer verbrennt mit grüner Farbe; daher ertheilen manche Kupfersalze den Flammen eine lebhaft grüne Färbung. (Dieses Verhalten ist für die Analyse von Bedeutung).

Legirungen des Kupfers.

Viele Metalle haben die Eigenschaft, sich in verschiedenen Verhältnissen zu homogenen Massen zusammenschmelzen zu lassen, und die daraus hervorgehenden Producte werden dann im Allgemeinen **Legirungen** genannt.

Von besonderem Interesse sind die Legirungen des Kupfers mit Zink, das **Messing**, mit Nickel und Zink, das **Argentan** und die in neuester Zeit dargestellte Legirung von Kupfer und Aluminium, die Aluminiumbronze. (Ueber die gewöhnliche Bronze, eine Legirung von Kupfer und Zinn, oder Zinn und Zink, so wie über die Legirungen des Kupfers mit Silber und Gold siehe unter den betreffenden Metallen).

Kupfer und Zink. Durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Zink werden Legirungen erhalten, welche sich durch lichtere Farben wie die des Kupfers auszeichnen. Bei einem gewissen Verhältniss ist die Farbe nahezu goldgelb. Die gewöhnlichsten Legirungen des Kupfers und Zinks sind das **Messing** und das **Tomback**. Ersteres enthält ungefähr 30 Proc., letzteres dagegen nur 15 Proc. Zink. In dünnen Blättchen ausgeschlagen, liefert das Tomback das **unächte Blattgold**.

Kupfer, Zink und Nickel: Argentan, Neusilber. Es enthält in 100 Theilen ungefähr 52 Theile Kupfer, 26 Theile Zink und 22 Thle. Nickel.

Kupfer und Aluminium: Aluminiumbronze. Sie enthält ungefähr 11 Proc. Aluminium, ist von rein goldgelber Farbe, an der Luft sehr beständig, sehr hart und zähe, lässt sich in der Hitze schweissen wie Eisen und scheint für die Industrie von Bedeutung zu werden, wird gegenwärtig schon zu Kunstgegenständen und Schmucksachen verarbeitet.

a. Kupfer und die elektronegativen Monode.

Das Kupfer vereinigt sich mit dem Chlor nach zwei Verhältnissen. Die eine der Verbindungen enthält auf 1 Mgt. Chlor 1 Mgt. Kupfer, die andere auf 1 Mgt. Chlor 2 Mgte. Kupfer. Beide Verbindungen verhalten sich in ihrer chemischen Reaction genau wie die Chlorüre der generellen Formel: Me Cl. — Wir nennen das kupferärmere Chlorür, ähnlich wie diess bei den Chlorverbindungen in der Eisengruppe geschah, **Cupridchlorür**, es erhält die Formel: Cu Cl, und demnach das kupferreichere Chlorür **Cuprochlorür**, und geben ihm die Formel: Cu_2Cl oder $(Cu_2)Cl$. Aus dem Cupridchlorür wird durch 1 Mgt. Hydrium oder Natrium nur 1 Mgt. Kupfer, aus dem Cuprochlorür dagegen werden durch 1 Mgt. Hydrium oder Natrium 2 Mgte. Kupfer deplacirt; es ist daher auch das Kupfer wie die Metalle der Eisengruppe dem Hydrium nach zwei verschiedenen Verhältnissen aequivalent. Wir werden im Folgenden alle die Verbindungen, in welchen 1 Mgt. Kupfer 1 Mgt. Hydrium aequivalent ist, **Cupridverbindungen**, diejenigen dagegen, in welchen 2 Mgte. Kupfer 1 Mgte. Hydrium aequivalent sind, **Cuproverbindungen** nennen.

Cuprid- und Cuproverbindungen.

Bei Zugrundelegung der Atomistik nimmt man an, dass in unserem Cupridchlorür an 1 Atom Kupfer 1 Atom Chlor angelagert sei, und giebt ihm die Formel: [*Cu Cl*], also genau so wie dem Manganchlorür: [*Mn Cl*], Eisenchlorür: [*Fe Cl*], Kobaltchlorür: [*Co Cl*] und Nickelchlorür: [*Ni Cl*], wählt dafür aber nicht den diesen Formeln entsprechenden Namen Kupferchlorür, sondern nennt es Kupferchlorid, und legt also der Verbindung einen Namen bei, der ähnlich gebildet ist wie Antimonchlorid: [$Sb\ Cl_3$] oder Eisenchlorid: [$Fe_2\ Cl_3$], Verbindungen, welche nach ihrer Formel sich ebenso sehr von unserem Cupridchlorür unterscheiden, als dieses nach seiner Zusammensetzung und Reaction mit den Chlorüren der Eisengruppe und den Chlorüren überhaupt Uebereinstimmung zeigt. — In dem Cuprochlorür, nimmt man an, sei 1 Atom Chlor an 2 Atome Kupfer angelagert, bezeichnet es durch die Formel: [$Cu_2\ Cl$] und nennt es Kupferchlorür. Durch die Namen Kupferchlorid (für unser Cupridchlorür: Cu Cl oder [*Cu Cl*]) und Kupferchlorür (für unser Cuprochlorür (Cu_2) Cl oder [$Cu_2\ Cl$]), welche weder durch die Formeln noch durch die Eigenschaften dieser Verbindungen gerechtfertigt sind, ja mit letztern sogar in Widerspruch stehen, in so fern das Kupferchlorid: [*Cu Cl*] das vollkommenste Analogon des Nickel-, Kobalt-, Eisen- etc. chlorürs ist, wird für den Lernenden die Uebersichtlichkeit in hohem Grad erschwert, und wir ziehen daher im Folgenden die neuen Namen Cupridchlorür und Cuprochlorür vor; denn wir haben es hier mit zwei in ihrem chemischen Verhalten analogen Verbindungen des Kupfers zu thun, mit zwei Chlorüren, welche sich nur durch ihren grössern oder geringern Kupfergehalt von einander unterscheiden, und der Lernende hat nichts zu merken, als dass das Cupridchlorür wie das Ferridchlorür das metallärmere, das Cuprochlorür wie das Ferrochlorür das metallreichere der beiden Chlorüre ist.*

Cupridchlorür: Cu Cl; Einfachchlor-Kupfer, Kupferchlorid: [*Cu Cl*]. Wird am einfachsten durch Behandlung von Cupridoxür, Cupridhydrat oder Cupridcarbonat mit wässrigem Hydriumchlorür und Eindampfen zur Trockne erhalten.

Das Cupridchlorür ist in Wasser sehr leicht löslich, an der Luft zerfliesslich. Die Lösung hat eine gelbgrüne Farbe. Aus der heissen concentrirten Lösuung schiessen vierseitige Säulen der Formel: $Cu\ Cl + H_2O$ an. Beim Erwärmen entweicht das Wasser und es hinterbleibt wasserfreies gelbbraunes Chlorür. Dieses schmilzt schon in schwacher Glühhitze. Bei etwas stärkerer Hitze entweicht die Hälfte des Chlors mit Hinterlassung von Cuprochlorür.

Wird zu der wässrigen Lösung von Cupridchlorür überschüssiges Natriumhydrat gefügt, so entsteht Natriumchlorür und ein hellblauer Niederschlag von Cupridhydrat. Wurde aber nicht hinreichend Natriumhydrat zugefügt,

* Es könnte noch hier, wie diess beim Kobalt und Nickel geschah, für das Cupridchlorür, da es viel wichtiger ist als das Cuprochlorür, einfach der Name Kupferchlorür eingeführt werden; wir werden aber dennoch in diesem Falle Cupridchlorür beibehalten, da den Namen Kupferchlorür schon diejenige Verbindung führt, in welcher auf 2 Atome Kupfer 1 Atom Chlor angenommen wird, und ein und derselbe Name nothwendig zu Verwechslungen führen muss.

so enthält der entstandene blaugrüne Niederschlag noch Chlor und entspricht der Formel: $Cu\,Cl + Cu_2O + 2\,H_2O$, oder wenn man das Wasser nicht berücksichtigt: $Cu\,Cl_{1/3}(O_{1/2})_{2/3}$ und kann also als ein Chlorür betrachtet werden, in welchem das Chlor theilweise durch Oxygen vertreten ist. Solcher Oxychlorüre existiren noch manche andere. Das wichtigste unter ihnen ist das in der Natur als Atacamit vorkommende, dessen Zusammensetzung durch folgende Formel gegeben werden könnte: $2\,Cu\,Cl + 3\,Cu_2O + 2\,H_2O$. Der Atacamit lässt sich aber auch als ein Cupridhydrat auffassen, in welchem 1 Theil des Oxygens durch Chlor vertreten ist, und würde demnach die Formel: $Cu_{4/3}H_{2/8}, O_{5/6}(Cl_2)_{1/6}$ erhalten. Er findet sich in Chili in der Wüste Atacama in grossen Lagern, oft sehr schön krystallisirt; und wird auf Kupfer verarbeitet. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn Cupridchlorürlösung mit Cupridhydrat digerirt wird. Das so erhaltene grüne Pulver kommt als Malerfarbe unter dem Namen Braunschweiger Grün in den Handel.

Das Cupridchlorür vereinigt sich mit Ammoniakgas zu einem blauen Pulver, welchem die Formel: $Cu\,Cl + 3\,H_3N$ entspricht; es ist in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Wird durch eine concentrirte heisse Lösung von Kupferchlorür Ammoniakgas geleitet, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, so schiessen beim Erkalten dunkelblaue Krystalle an, welchen die Formel: $H_3Cu\,N, Cl + (H_4N)\,H, O$ entspricht.

Wird die Verbindung bis 150° erhitzt, so entweicht Wasser und Ammoniak mit Hinterlassung eines grünen Pulvers von Kupfer-Ammoniumchlorür: $Cu\,H_3N, Cl$.

Cuprid-Ammoniumchlorür: $Cu\,Cl + H_4N\,Cl + H_2O$ oder $Cu(H_4N), Cl_2 + H_2O$. Wird aus den vermischten Lösungen der beiden Chlorüre in blauen Oktaëdern erhalten; — ebenso das Cuprid-Kaliumchlorür.

Cupridbromür: $Cu\,Br$. Ist dem Kupferchlorür ganz ähnlich.

Das **Cupridiodür** ist für sich nicht bekannt. Wenn lösliche Cupridsalze mit Kaliumiodür vermischt werden, so entseht das entsprechende Kaliumsalz und ein Niederschlag von Cuproiodür, und die Hälfte des Iods wird frei.

Cupridfluorür: $Cu\,F$. Ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver.

Cupridsilicofluorür: $Cu_2Si\,F_6$. Es krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in leicht löslichen schönen blauen Krystallen.

Cuprochlorür: $(Cu_2)Cl$. Gewöhnlich Kupferchlorür: [Cu_2Cl] genannt.

Bringt man einen bis zum Glühen erhitzten Kupferdraht in ein mit Chlor gefülltes Gefäss, so fährt er zu glühen fort, indem sich das Kupfer mit dem Chlor zu Cuprochlorür, welches in Tropfen abschmilzt, vereinigt. — Wird das wasserhaltige Cupridchlorür erhitzt, so entweicht zuerst Wasser, dann Chlor und zurück bleibt eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen bräunlichen Masse von Cuprochlorür erstarrt.

Als weisses Pulver oder in glänzenden farblosen Tetraëdern wird es erhalten durch Erhitzen einer Lösung von Cupridchlorür mit metallischem

Kupfer; oder durch Behandeln einer mit Natriumchlorür versetzten Lösung von Cupridsulfat mit Schwefeldioxyd. — Es oxydirt sich an der Luft sehr rasch zu einem grünen Oxychlorür, welches unter Wasseranziehung zerfliesst.

In Wasser ist das Cuprochlorür fast völlig unlöslich. Mit wässrigem Hydriumchlorür giebt es eine lösliche Verbindung, wahrscheinlich ein Chlorür, in welchem ein Theil des Kupfers durch Hydrium vertreten ist: $(Cu_2)_{1/2}H_{1/2}, Cl$ (?)

Diese Lösung ist farblos; wird an der Luft grün, indem Oxygen aufgenommen wird, wodurch das Cuprochlorür in Cupridchlorür übergeht: $4\,(Cu_2)_{1/2}H_{1/2}, Cl$ u. O giebt H_2O u. $4\,Cu\,Cl$.

Das Cuprochlorür giebt mit wässrigem Ammoniak eine farblose, in Wasser lösliche Verbindung, welche sich an der Luft durch Oxygenaufnahme blau färbt. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich blaue Krystalle ab, welche als eine Verbindung von Cupridammoniumchlorür und Cuproammoniumchlorür betrachtet werden können. Man giebt den Krystallen die atomistische Formel: $[Cu_2\,Cl, H_3N + Cu\,Cl, H_3N + H\,O]$.

Werden Kupferfeilspäne bei Luftzutritt mit Ammoniumchlorürlösung erwärmt, so entsteht eine tiefblaue Lösung, aus welcher sich kleine weisse Krystalle absetzen, welche als Cuproammoniumchlorür: $(Cu_2)H_3, N\,Cl$ betrachtet werden können.

Kaliumchlorür und Natriumchlorür verhalten sich gegen das Cuprochlorür: $(Cu_2)\,Cl$ wie das Hydriumchlorür; es entstehen lösliche Doppelchlorüre, die krystallisirt erhalten werden können.

Die wässrige Lösung der Verbindung von Hydriumchlorür und Cuprochlorür absorbirt in der Kälte sehr viel Carbonmonoxydgas. Aus der wässrigen Lösung können Krystalle erhalten werden, welche auf 1 Mischungsgewicht Carbonmonoxyd 2 Mgte. Cuprochlorür und 2 Mgte. Hydriumoxür enthalten: $C\,O + 2\,(Cu_2)Cl + 2\,H_2O$. Man hat den Krystallen die atomistische Formel: $[Cu_2Cl + C\,O + 2\,H\,O]$ gegeben.

Cuprobromür: $(Cu_2)\,Br$; Kupferbromür. Gleicht ganz dem Cuprochlorür.

Cuproiodür: $(Cu_2)\,I$; Kupferiodür, Halbiod-Kupfer: $[Cu_2 I]$. Versetzt man die Lösung eines Cuprosalzes mit Kaliumiodür, so entsteht ein weisser Niederschlag von Cuproiodür. Statt des Cuprosalzes kann auch eine mit wässrigem Schwefeldioxyd vermischte Lösung von Cupridsulfat angewandt werden. Es ist unlöslich und giebt auch mit wässrigen Hydriumsalzen keine löslichen Verbindungen. Man benutzt zuweilen dieses Verhalten in der Analyse zur Erkennung und Abscheidung des Iods.

b. Kupfer und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Es sind zwei den beiden Chlorüren entsprechende Oxygenverbindungen des Kupfers bekannt. Das dem Cupridchlorür: Cu Cl entsprechende Oxyd enthält auf 1 Mgt. Oxygen 2 Mgte. Kupfer, wir geben ihm daher die Formel; Cu_2O und nennen es Cupridoxür. Das andere Oxyd, das Analogon des

Cuprochlorürs: $(Cu_2)Cl$ enthält auf 1 Mgt. Oxygen 4 Mgte. Kupfer. Wir geben ihm die Formel: $(Cu_2)_2O$ und nennen es Cuprooxür.

Die atomistische Formel des Cupridoxürs ist: $[Cu\ O]$: es wird danach Kupferoxyd genannt. Die atomistische Formel des Cuprooxürs ist: $[Cu_2\ O]$, und da es weniger Oxygen enthält, als die Verbindung, für welche man die Benennung Oxyd im engern Sinne angenommen hat, so nennt man es Kupferoxydul.

Wir werden uns in der Folge statt des Namens Cupridoxür häufig des gleichbedeutenden Namens Kupferoxür bedienen, da in diesem Falle keine Verwechslung mit dem zweiten Oxyd, dem Kupferoxydul oder Cuprooxür statt finden kann; ebenso können wir diejenigen Verbindungen des Kupfers, in welchen 1 Mgt. Kupfer 1 Mgt. Hydrium aequivalent ist, wenn keine Verwechslung mit den Cuproverbindungen zu befürchten ist, einfach Kupferverbindungen nennen, aber für diejenigen, in welchen 2 Mgte. Kupfer 1 Mgt. Hydrium aequivalent sind, werden wir die Benennung Cuproverbindungen beibehalten.

Cupridoxür, Kupferoxür: Cu_2O; Kupferoxyd: $[Cu\ O]$. Dieses Oxyd des Kupfers kommt in der Natur als Kupferschwärze vor. — Wird Kupfer an der Luft stark und längere Zeit erhitzt, so geht es vollständig in dieses Oxür über. Man stellt es gewöhnlich durch Zersetzen des Kupfernitrats in der Glühhitze dar. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass es auch durch Glühen des Carbonats und Hydrats erhalten werden kann.

Das durch Glühen des Carbonats oder Hydrats erhaltene Kupferoxür ist ein schwarzes feines Pulver. Das aus dem Nitrat erhaltene ist eine zusammengesinterte schwarze Masse, das durch Glühen des Kupfers erhaltene ist schwarzgrau, von schuppigem Ansehen. In hoher Temperatur ist es schmelzbar, giebt aber dabei leicht etwas Oxygen ab.

Durch oxydirbare Körper ist das Kupferoxür ziemlich leicht reducirbar. Bringt man z. B. stark erhitztes Kupferoxür auf einen Löffel in einen mit Hydrium gefüllten Raum, so wird es unter Erglühen reducirt, indem unter Bildung von Hydriumoxür metallisches Kupfer hinterbleibt. Ebenso wird wie oben schon erwähnt, in einer Röhre erwärmtes Kupferoxür durch einen Hydriumgasstrom unter lebhaftem Erglühen reducirt. Schon oben Seite 104 wurde gezeigt, dass auf dem Verhalten des Hydriums zum Kupferoxür eine Methode zum Nachweis der Zusammensetzung des Wassers durch Synthese begründet ist.

Wie durch Hydrium, so wird das Kupferoxür auch von Kohle reducirt; nur dass hier Carbondioxyd auftritt. (Vergleiche oben Seite 306 Figur 125). Dasselbe findet statt, wenn über erhitztes Kupferoxür ein Strom von Carbonmonoxyd geleitet wird. Wird über glühendes Kupferoxür irgend ein Hydrocarbür geleitet, so verbrennt das Carbon zu Carbondioxyd und das Hydrium zu Wasser. Lässt man die gasförmig auftretenden Verbrennungsproducte zuerst über Calciumchlorür und dann durch eine Lösung von Kaliumhydrat streichen, so wird von dem erstern das Wasser, von dem letztern das Carbondioxyd aufgenommen. Die Gewichtszunahme des Calciumchlorürs ergiebt die Menge des erzeugten Wassers, die Gewichtszunahme des Kaliumhydrats die des entstandenen Carbondioxyds. Aus diesen Mengen lässt sich dann leicht der Ge-

halt des Hydrocarbürs an Hydrium und Carbon berechnen. — Die grösste Anzahl der organischen Körper besteht aus Carbon, Hydrium und Oxygen. Mengt man eine gewogene Menge eines solchen Körpers mit Kupferoxür und erhitzt, so kann auf diese Weise der Gehalt an Carbon und Hydrium durch das gebildete Carbondioxyd und Hydriumoxür bestimmt werden, und der Oxygengehalt des verbrannten Körpers ergiebt sich dann als die Differenz zwischen der Summe der Gewichte des Carbons und Hydriums und dem Gewichte des ursprünglich angewandten Körpers. — Hierauf beruht im Wesentlichen das Verfahren, nach welchem die Zusammensetzung fast aller organischen Körper bestimmt wird. — Das Kupferoxür ist also in dieser Beziehung für die Analyse von grosser Wichtigkeit. Eine derartige Bestimmung der Zusammensetzung eines organischen Körpers führt den Namen Elementaranalyse.

Cupridhydrat, Kupferhydrat: CuH, O; Kupferoxydhydrat: [*Cu O*, *H O*]. Wird die Lösung eines Kupfersalzes mit Natriumhydrat etc. vermischt, so entsteht ein grünlich blauer Niederschlag, bestehend aus einem basischen Salz. Durch mehr Natriumhydrat wird der Niederschlag rein blau und ist dann Kupferhydrat. Wird das Kupfersalz in die Natriumhydratlösung nach und nach eingegossen, so entsteht sogleich der rein blaue Niederschlag von Kupferhydrat. — Das Kupferhydrat ist sehr leicht zerrsetzbar, schon beim Kochen unter Wasser schwärzt es sich, indem es unter Wasserbildung in ein Oxür ücergeht, in welchem nur $\frac{1}{2}$ Mgt. Kupfer durch Hydrium vertreten ist. Die Formel des schwarzen Pulvers wäre demnach: $Cu^{3}/_{2}H^{1}/_{2}$, O. Schon bei sehr gelinder Hitze spaltet sich das Kupferhydrat vollständig in Hydriumoxür und Kupferoxür: 2 Cu H,O geb. H_2O u. Cu_2O.

Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Kupferoxür können Verbindungen erhalten werden, welche in Wasser mit intensiv blauer Farbe löslich sind.

Cuprooxür: $(Cu_2)_2O$; Kupferoxydul: [Cu_2O]. Dieses Oxyd des Kupfers findet sich in der Natur in braunrothen derben Massen, zuweilen in ausgezeichnet rothen Oktaëdern und führt den Namen Rothkupfererz. — Am einfachsten wird es erhalten durch Schmelzen von Cuprochlorür mit Natriumcarbonat. Beim Auflösen des gebildeten Natriumchlorürs hinterbleibt das Cuprooxür als braunrothes Pulver. Ausserdem wird es noch erhalten, wenn eine Lösung von Kupfersulfat mit einer Zuckerlösung vermischt, Natronlauge im Ueberschuss zugesetzt und die blaue Lösung erhitzt wird. Der Zucker wirkt unter diesen Verhältnissen reducirend und das dadurch entstehende Cuprooxür scheidet sich als gelbes oder rothes Pulver ab.* (Diese Reaction ist von grosser Wichtigkeit, weil hierauf eine gute Methode zur Nachweisung von Zucker in verschiedenen, besonders thierischen, Flüssigkeiten beruht).

Cuprohydrat: $(Cu_2)H$, O: Kupferoxydulhydrat: [Cu_2O, *H O*]. Durch Zersetzen der Lösung des Cupro-Hydrium- oder Cupro-Natriumchlorürs mittels Natriumhydrat. — Gelbes krystallinisches Pulver, das an der Luft schnell in blaues Kupfernitrat übergeht.

* So lange das Pulver gelb ist, ist es als Cuprohydrat zu betrachten.

Das Cuprooxür, so wie das Cuprohydrat wird mit wässrigen Hydriumsalzen übergossen zersetzt, indem unter Abscheidung von metallischem Kupfer die entsprechenden Kupfersalze entstehen: $(Cu_2)_2O$ u. H_2SO_4 giebt H_2O u. Cu_2SO_4 u. 2 Cu. Mit Hydriumchlorür jedoch bildet es Cuprochlorür und Wasser: $(Cu_2)_2O$ u. 2 H Cl giebt H_2O u. 2 (Cu_2)Cl.

In Ammoniak löst es sich zur farblosen Flüssigkeit. Die Lösung wird an der Luft blau; aber mit Kupfer bei Luftabschluss behandelt wird die Lösung wieder farblos.

Kupfermonoxyd: Cu O. Durch Behandeln von Kupferhydrat mit Hydriummonoxyd wird Kupfermonoxyd als gelbbraunes Pulver erhalten. Es giebt mit Hydriumsalzen wieder Hydriummonoxyd und die entsprechenden Kupfersalze.

Durch Einwirkung von Chlor auf Natronlauge, in welcher Kupfernitrat vertheilt ist, wird eine rothe Lösung erhalten. Diese enthält wahrscheinlich ein den Ferraten ähnliches Natriumcuprat. — Sehr unbeständig.

β. Mit Schwefel.

Es sind zwei den beiden Oxüren entsprechende Verbindungen des Kupfers mit Schwefel bekannt. Das Analogon des Cuprooxürs werden wir Cuprosulfür nennen und durch: $(Cu_2)_2S$ bezeichnen. Es führt gewöhnlich die Namen Kupfersubsulfuret oder Halbschwefel-Kupfer. Seine atomistische Formel ist: $[Cu_2 S]$.

Cuprosulfür: $(Cu_2)_2S$; Halbschwefel-Kupfer: $[Cu_2 S]$. — Kommt in der Natur als Kupferglanz im rhombischen System krystallisirt vor. Kupfer und Schwefel, in feinzertheiltem Zustand zusammen gerieben, vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Erhitzung, die bis zum Erglühen steigen kann. — Dünnes Kupferblech oder dünner Kupferdraht in ein Bündel zusammengewickelt, entzündet sich in Schwefeldampf und verbrennt mit rothem Lichte zu diesem Sulfür. — Das Kupfersulfür entlässt beim Glühen die Hälfte seines Schwefels und geht in Cuprosulfür über.

Das Cuprosulfür ist schwarzgrau. Schmilzt leicht, und kann im regulären System krystallisirt erhalten werden, das Cuprosulfür ist daher dimorph. (Das Silbersulfür: Ag_2S krystallisirt ebenfalls im regulären System). In manchen Sulfosalzen, die wir später kennen lernen werden, vertreten sich Silber und Kupfer im Verhältniss von Ag zu (Cu_2); d. h. es ist auch in diesen Fällen 1 Doppelmischungsgewicht Kupfer 1 Mgt. Hydrium oder Silber aequivalent.

Cupridsulfür, Kupfersulfür: Cu_2S; Kupfersulfuret, Einfachschwefel-Kupfer: $[Cu\,S]$. Findet sich ebenfalls in der Natur, jedoch nur selten. Das Mineral führt den Namen Kupferindig; ist eine schwarzblaue zerreibliche Masse. Künstlich kann man es erhalten durch Zusammenschmelzen von fein zertheiltem Kupfer, Schwefel und Soda. Beim Auflösen der Schmelze bleibt das Sulfür in glänzenden kleinen blauen Krystallen zurück. — Als amorphes Pulver wird es erhalten, wenn die Lösung irgend eines Kupfersalzes mit Hydriumsulfür behandelt wird; es entsteht das entsprechende Hy-

driumsalz und das Kupfersulfür scheidet sich als schwarzer Niederschlag aus. Das so erhaltene feuchte Sulfür ist an der Luft sehr leicht oxydirbar; wird es aber bei Luftabschluss getrocknet, so ist es an der Luft unveränderlich. Beim Schmelzen giebt das künstliche wie das natürliche die Hälfte des Schwefels ab, und es hinterbleibt Cuprosulfür. An der Luft erhitzt, geht es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in ein Gemenge von Kupferoxür und Kupfersulfat über. — Gegen Hydriumsalze, mit Ausnahme des Hydriumnitrats, verhält es sich indifferent, vom Nitrat wird es in Kupfersulfat übergeführt.

Cupro-Ferridsulfür: $(Cu_2)Fe', S$. Kommt in der Natur als Buntkupfererz vor, meist derb, zuweilen in ausgezeichneten Oktaëdern. Messinggelb, metallglänzend. Ein zweites wichtiges Cupro-Ferridsulfür: $(Cu_2)_{1/4}Fe'_{3/4}, S$ ist der in der Natur in messinggelben Tetraëdern oder auch in derben Massen vorkommende Kupferkies. Es sind diess die verbreitetsten und wichtigsten Kupfererze (das meiste in Europa dargestellte Kupfer wird aus diesen Erzen gewonnen).

Gegen Selen und Tellur verhält sich das Kupfer wie gegen Schwefel.

c. Kupfer und die elektronegativen Triode.

Kupfer und Phosphor vereinigen sich in der Hitze direct.

Bei wenig Phosphor ist die Masse kupferroth, bei mehr Phosphor stahlgrau; leicht schmelzbar.

Durch Erhitzen von Cupridchlorür oder -oxür in Trihydriumphosphür entsteht neben Hydriumchlorür oder Wasser grauschwarzes metallisch glänzendes Trikupferphosphür: Cu_3P. Dieselbe Verbindung fällt als schwarzer Niederschlag nieder, wenn durch die Lösung eines Kupfersalzes Trihydriumphosphür geleitet wird. So erhalten ist das Phosphür an der Luft sehr leicht oxydirbar.

Mit Arsen liefert das Kupfer eine weisse spröde Legirung, welche an der Luft schnell anläuft.

Wird Trihydriumarsenür durch die Lösung eines Kupfersalzes geleitet, so entsteht ebenfalls ein schwarzer Niederrschlag, welcher jedenfalls dem Trikupferphosphür analog zusammengesetzt ist, und als Trikupferarsenür betrachtet werden kann.

Aehnlich verhält sieh das Antimon gegen Kupfer.

a. Monodiodsalze.

Kupferchlorat: $CuClO_3$; chlorsaures Kupferoxyd: $[CuO\,ClO_5]$. Leicht löslich. Beim Verdampfen im Vacuum schiessen Krystalle der Formel: $CuClO_3 + 3H_2O$ an. — Das Bromat ist ganz ähnlich; das Iodat dagegen ist in Wasser schwer löslich.

b. Didiodsalze.

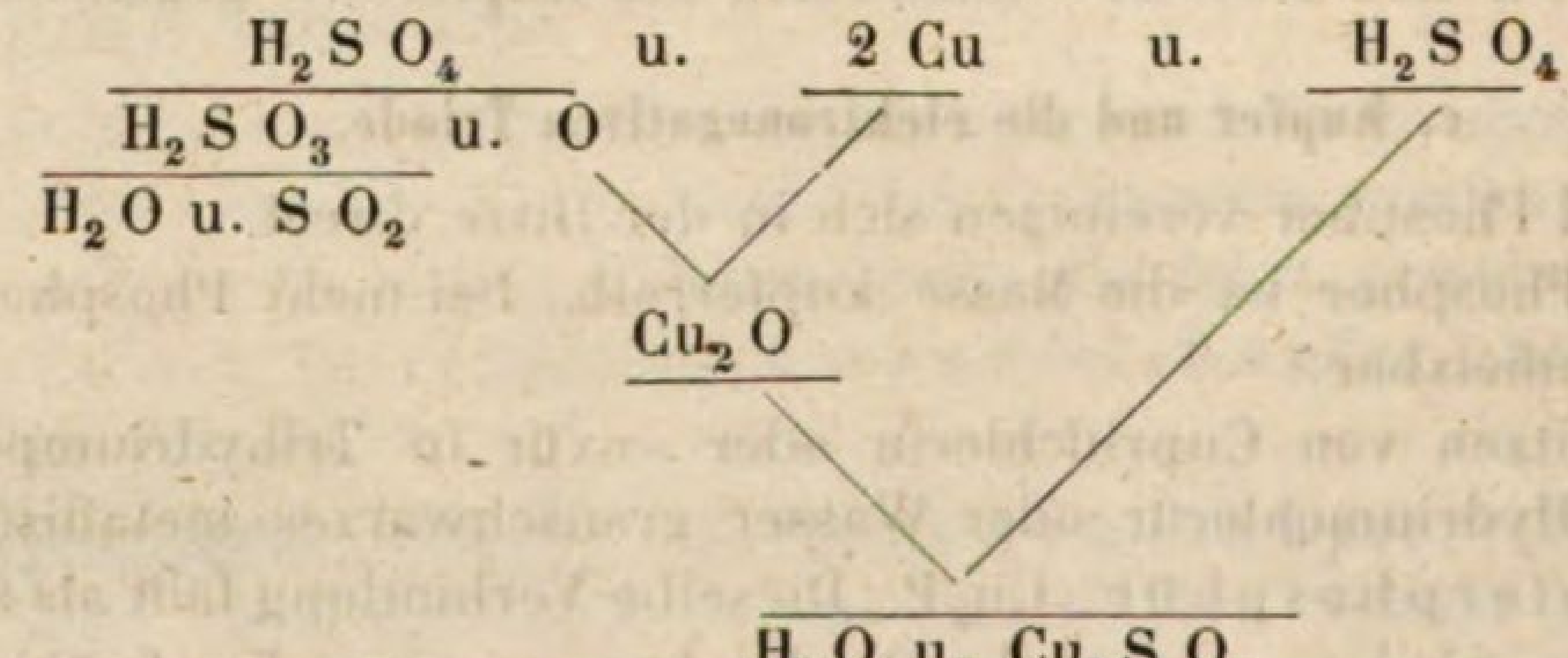
Mit Schwefel.

Kupfersulfat: Cu_2SO_4; schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol: $[CuO, SO_3]$. Findet sich häufig in Gruben, in welchen Kupfer-

sulfürhaltige Erze vorkommen und durch den Einfluss der Luft oxydirt werden (Cämentwasser). Der Kupfervitriol wird im Grossen fabrikmässig gewonnen durch Rösten des natürlichen Schwefelkupfers und Auslaugen, oder durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Kupferblech bei Zutritt der Luft.

Wird metallisches Kupfer mit Hydriumsulfat erhitzt, so bildet sich neben Hydriumoxür und Schwefeldioxyd Kupfersulfat.

Wir haben oben, Seite 145, im Zusammenhang mit dem Vorhergehenden angenommen, dass die Reduction des Hydriumsulfats durch das von dem Kupfer deplacirte Hydrium bewirkt wird. Es lässt sich jedoch auch annehmen, dass dem Hydriumsulfat direct durch das Kupfer ein Theil des Oxygens entzogen wird, wodurch zunächst Kupferoxür und Hydriumsulfit entstände. Das Hydriumsulfit zerfällt aber sogleich in Hydriumoxür und Schwefeldioxyd, während das Kupferoxür unter Bildung von Hydriumoxür und Kupfersulfat mit mit einem zweiten Mgt. Hydriumsulfat in Wechselwirkung tritt. Der Process könnte demnach einfach durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Das reine Kupfersulfat ist ein weisser amorpher Körper. In der Glühhitze entweicht Schwefeltrioxyd mit Hinterlassung von Kupferoxür. An der Luft zieht es Wasser an und wird blau. In Wasser löst es sich leicht mit blauer Farbe. Aus der wässrigen Lösung schiessen lasurblaue wohl ausgebildete klinorhomboidische Krystalle, oft von bedeutender Grösse, an. Sie enthalten 5 Mgte. Krystallwasser: $Cu_2SO_4 + 5\,H_2O$. Bei 100° entlassen die Krystalle 4 Mgte. Wasser, das fünfte etnweicht erst bei 200°, und es hinterbleibt weisses wasserfreies Salz. — (1 Gwth. Kupfervitriol löst sich bei 15° ungefähr in 2,5 Gwthn., bei 100° in 0,5 Gwthn. Wasser).

Sehr interessant ist das Verhalten der Hydriumchlorürlösung gegen Kupfersulfat; letzteres löst sich in dem Chlorür unter bedeutender Temperaturerniedrigung zur grünen Flüssigkeit, und war genug Hydriumchlorür vorhanden, so schiessen aus der Lösung nur Krystalle von Kupferchlorür an und in der Mutterlauge befindet sich bloss Hydriumsulfat. (Vergl. Seite 173 N. 6).

Hier mögen einige interessante Krystallisationsverhältnisse Erwähnung finden: Obgleich Kupfersulfat und Ferrosulfat nicht isomorph sind und beide verschiedenen Krystallwassergehalt besitzen, so können sie doch in allen Verhältnissen zusammenkrystallisiren, und zwar schiessen aus einem Gemenge der beiden Lösungen, welches auf 1 Mgt. Ferrosulfat wenigstens 4 Mgte. Kupfersulfat enthält, Krystalle in der Form des Ferrosulfats an; während aus

Lösungen, welche über 4 Mgte. Kupfersulfat enthalten, die sich bildenden Krystalle die Form und den Wassergehalt des Kupfersulfats haben. Ganz ähnlich verhält es sich, wenn die Kupfersulfatlösung mit den Sulfaten des Nickels, Kobalts, Zinks und des Magniums vermengt ist.

Früher kam eisenhaltiger Vitriol in den Handel und führte den Namen gemischter oder Salzburger Vitriol. Der im Grossen dargestellte Kupfervitriol ist immer eisenhaltig. Der Eisenvitriol wird durch Glühen früher zersetzt als der Kupfervitriol; und dieses Verhalten wird bei der Fabrikation benutzt, um möglichst eisenfreien Kupfervitriol zu gewinnen.

Stellt man in die Lösung des Kupfersulfats einen Zinkblechstreifen, so überzieht er sich sofort mit einer braunrothen schwammigen Schicht von metallischem Kupfer, und in Lösung befindet sich eine dem zerzetzten Kupfersulfat aequivalente Menge Zinksulfat: Cu_2SO_4 u. $2Zn$ giebt Zn_2SO_4 u. $2Cu$.

Dasselbe ist der Fall, wenn statt des Zinkstreifens ein Eisenstab in die Kupferlösung gebracht wird. Ist genug Eisen vorhanden, so befindet sich bei Beendigung der Reaction keine Spur Kupfer mehr in Lösung, und die blaue Lösung des Kupfersulfats ist in die grüne Lösung des Ferrosulfats übergegangen.

Taucht man Eisen nur momentan in eine verdünnte Lösung von Kupfersulfat, so überzieht sich dessen Oberfläche mit einer glänzenden compacten aber sehr dünnen Schicht von metallischem Kupfer, die ganz fest anhaftet; es ist aber nicht möglich, diese Schicht durch längeres Eintauchen zu verstärken, ohne dass sie sich von der Oberfläche des Eisens ablöst und porös wird.

Wird die wässrige Lösung des Kupfersulfats der Elektrolyse unterworfen, so tritt, wenn die Elektroden aus Platin bestehen, als Kation metallisches Kupfer, als Anion in Schwefeltrioxyd und Oxygen sich spaltendes Schwefeltetroxyd auf. Das Oxygen entweicht als Gas, während sich wie bekannt das Schwefeltrioxyd mit dem Wasser zu Hydriumsulfat vereinigt. Würde man dagegen statt einer Platinanode z. B. eine Anode von Zink anwenden, so würde sich das Schwefeltetroxyd direct mit dem Zink zu Zinksulfat vereinigen. Wir hätten somit hier nahezu denselben Fall wie oben, wo das Kupfersulfat direct durch einen Zinkstreifen zersetzt wurde, nur mit dem Unterschied, dass hier die Abscheidung des Kupfers und Bildung von Zinksulfat nicht an ein und demselben Ort, sondern getrennt von einander, d. h. an den beiden Elektroden stattfindet.

Ganz ähnlich ist der Hergang, wenn man bei der Elektrolyse des Kupfersulfats eine Anode von Kupfer anwendet. Das Kupfer verhält sich selbstverständlich gegen Kupfersulfat, wenigstens unter gewöhnlichen Umständen, indifferent. Wird jedoch das Kupfer als Anode in die Lösung des Kupfersulfats getaucht, so vereinigt es sich in dem Maasse als sich an der Kathode Kupfer ausscheidet, mit dem an der Anode auftretenden Schwefeltetroxyd zu Kupfersulfat, so dass das Kupfer gleichsam als Kation von der Anode zur Kathode wandert.

Das durch Elektrolyse abgeschiedene Kupfer tritt je nach der Concentration der Sulfatlösung und der Stärke des Stromes in verschiedener Form auf, als braunschwarze amorphe schwammige Masse, fein krystallinisch und ductil,

oder spröde, grob krystallinisch. Im fein krystallinischen ductilen Zustand scheidet es sich aus, wenn die Lösung des Kupfersulfats concentrirt und der Strom nicht zu stark, d. h. von geringer Dichtigkeit ist, oder wenn die Kathode im Verhältniss zur Stärke des Stroms eine grosse Oberfläche hat. — Das so abgeschiedene Kupfer giebt von der Kathode abgelöst das getreue umgekehrte Bild derselben. Diese Beobachtung wurde gleichzeitig von *Jacobi* und *Spencer* gemacht, und ist, indem hierauf die Galvanoplastik beruht, in neuerer Zeit für die Technik und für die Künste von Bedeutung geworden.

Das Wesentlichste der Galvanoplastik.

Zur Darstellung der galvanoplastischen Gegenstände bedient man sich am besten der Daniell'schen Batterien. Es ist jedoch nur in den seltensten Fällen nöthig, durch eine abgesonderte galvanische Batterie in einer Zersetzungszelle den Niederschlag zu erzeugen, man thut, wenn möglich, sogar gut, die Zersetzungszelle und die Batterie zu vereinigen, wodurch man einen sogenannten einfachen Apparat erhält. Diess geschieht einfach dadurch, dass man den zu vervielfältigenden Gegenstand, die Form, selbst als Kathode der Daniell'schen Zelle anwendet.

Eine Daniell'sche Zelle besteht im Wesentlichen aus einem Zinkstück *Z* Figur 158, einem Diaphragma *a b c d* und aus einem Kupferblech *K K*, welches, wie die Figur zeigt, in unserem Falle zugleich das äussere Gefäss darstellt. Das Zink ist von einer sehr verdünnten Lösung von Hydriumsulfat umgeben, das kupferne Gefäss *K K* enthält die concentrirte Lösung von Kupfersulfat.

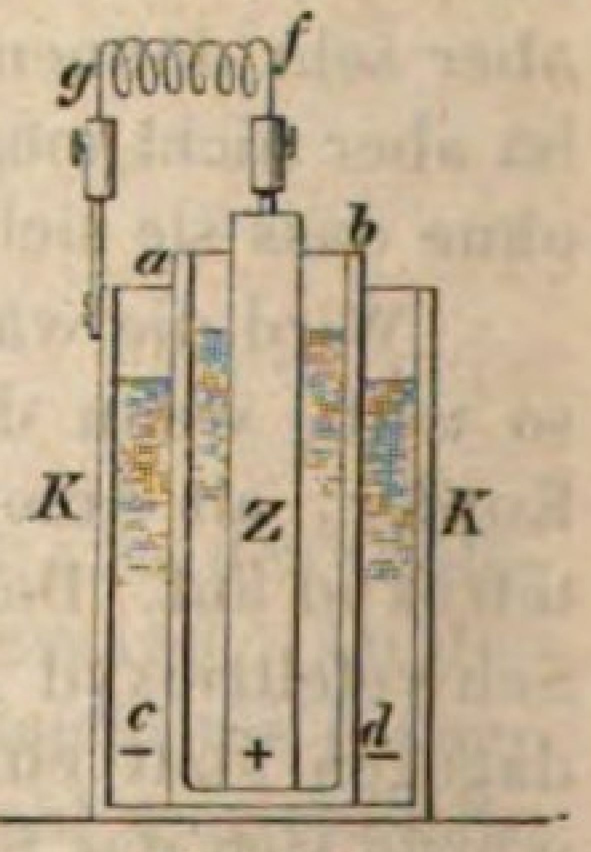


Fig. 158.

Wird nun das kupferne Gefäss mit dem Zink durch einen Draht *g f* verbunden, so ist der elektrische Strom geschlossen. Das Kupfersulfat wird zersetzt, das metallische Kupfer legt sich an das kupferne Gefäss an, und im Diaphragma entsteht eine dem zersetzten Kupfersulfat aequivalente Menge Zinksulfat.

Wird nun die Daniell'sche Zelle so abgeändert, dass das als Kathode dienende Kupfer, auf welchem sich das durch die Elektrolyse erhaltene Kupfer ansetzt, durch den galvanisch abzuformenden Gegenstand ersetzt wird, so erhält man den sogenannten »einfachen galvanoplastischen Apparat«. Figur 159 zeigt einen solchen in seiner grösstmöglichen Einfachheit im Durchschnitt dargestellt. *a b c d* ist der durch Absprengen erhaltene obere Theil eines Zuckerglases und ist an dem Rande *c d* mit einer Schweinsblase überbunden, welche hier als Diaphragma dient. *e f* ist eine wohl amalgamirte Zinkplatte, die auf einigen Holzstäbchen *gg'*, welche zusammen ein Dreieck bilden und auf dem Rande *c d* aufliegen, ruht. *h i k l* ist das Gefäss, welches die Kupferlösung enthält. Auf dem Boden desselben, unter dem Diaphragma, befindet sich der abzuformende Gegenstand *m m'*. Das Gefäss *a b c d* ist bis zu *n o* mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt (einige Tropfen genügen, da der Strom nur sehr schwach sein soll und das zur Zinksulfatbildung

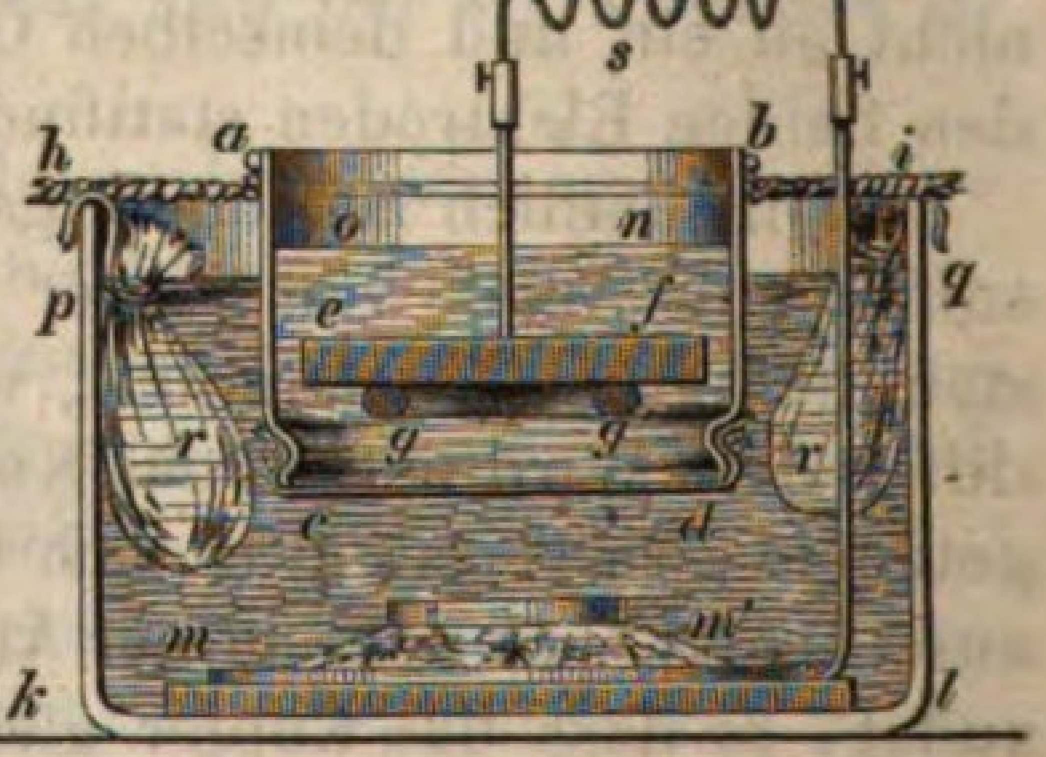


Fig. 159.

nöthige Schwefeltetroxyd durch die Elektrolyse des Kupfersulfats selbst geliefert wird. Das Gefäss *a b c d* wird mittels eines Ringes von starkem Eisendraht, der mit 3 Armen versehen ist, welche auf dem Rand des Gefässes *h i k l* ruhen, getragen. Das Gefäss *h i k l* ist bis zu *p q* mit concentrirter Kupfersulfatlösung gefüllt. In diese hängt man mehrere Säckchen *r*, welche mit Kupfersulfatkrystallen gefüllt sind; wodurch die Lösung immer möglichst concentrirt erhalten wird. Die Säckchen hängt man am besten an Häkchen von Kupferdraht auf. An das amalgamirte Zinkstück ist ein Kupferdraht angelöthet, welcher durch den Schliessungdraht *s* mit der Form *m m'* verbunden ist. So weit der Draht, welcher mit der Form in Verbindung steht, in die Kupferlösung eintaucht, umgiebt man ihn mit einer isolirenden Hülle aus Wachs, Gutta-Percha, Kautschuck etc., damit sich an demselben kein Kupfer, welches als Verlust zu betrachten wäre, ansetze.

Will man einen Gegenstand galvanoplastisch vervielfältigen, so kann man denselben entweder direct mit Kupfer überziehen, und den herabgenommenen Ueberzug als Form benützen oder man verfertigt die Form auf irgend eine andere Weise und lässt dann in ihr das Kupfer sich absetzen, wodurch auf einmal die erhabene Copie erhalten wird. Benützt man den Gegenstand selbst, um darauf einen Niederschlag, d. h. die vertiefte Form zu erzeugen, so muss er so weit mit einer nicht leitenden Substanz, wie Wachs, Stearin etc. überzogen werden, dass sich der zu erhaltende Niederschlag in einem Stücke abheben lässt. So muss z. B. bei einer Münze die eine Seite und ein Theil des Randes mit der isolirenden Substanz bedeckt werden. Damit sich der Niederschlag leichter ablöse, thut man gut, wenn die Form aus Metall besteht, die Fläche, auf welcher derselbe erzeugt werden soll, etwas einzuölen.

Man kann auch auf Körpern galvanoplastische Niederschläge erzeugen, welche an sich die Elektricität nicht leiten, wenn ihre Beschaffenheit nur erlaubt, sie mit einem leitenden Ueberzug zu versehen. Solche Materialien sind besonders Wachs, Stearin, Gutta-Percha oder mit Wachs oder Stearin getränkter Gyps. Man formt die galvanoplastisch zu vervielfältigenden Gegenstände in diesen Stoffen ab, und reibt ihre Oberfläche so lange mit möglichst fein geschlämmtem Graphit, mittels einer ganz zarten Bürste oder eines Pinsels, so lange ein, bis sie ein vollkommen metallisches Ansehen erhalten haben. Sehr gut eignet sich auch zu diesem Leitendmachen der Oberflächen fein zertheiltes Silber, wie es durch Reduction von Silbernitrat mittels Zucker und kochender Natronlauge, Auswaschen und Trocknen erhalten wird. Das Silber leitet noch besser als der Graphit und haftet ausgezeichnet gut an den Oberflächen der erwähnten Substanzen, besonders wenn dieselben durch eine Spur Terpentinöl etwas klebrig gemacht wurden. — Hat man auf diese Weise die Form leitend gemacht, so muss sie nun mit Zink in leitende Verbindung gebracht werden. Diess geschieht bei kleinen Gegenständen einfach dadurch, dass die leitende Oberfläche an irgend einer Stelle mit dem Leitungsdraht berührt wird. Bei grössern Gegenständen ist es aber rathsam, um dieselben ein leitendes Rändchen aus Bleifolie anzubringen, da sich dann die Oberfläche der Form von dem Rand aus gleichförmig mit Kupfer belegt und sich schneller vollständig mit Kupfer bedeckt. Diess letztere ist von Vortheil; denn, wenn die leitende Oberfläche zu lange mit der Kupferlösung in Berührung bleibt, so wird dieselbe oft weniger leitend, was besonders dann der Fall ist, wenn die Form aus Gyps besteht.

Das bisher beschriebene Verfahren ist nur zur Vervielfältigung von flachen Gegenständen, wie Münzen, Kupferstichplatten, Holzschnitten, Basreliefs und überhaupt für solche Gegenstände geeignet, die in e i n e m Stücke abgeformt wer-

den können. Für runde Gegenstände, wie Büsten, Vasen ist das Verfahren etwas complicirter.

Weniger gut eignet sich die Galvanoplastik zur Darstellung von Statuen. Es müssen hier besonders die hervorspringenden Theile einzeln angefertigt und nachträglich zusammengesetzt werden. Beides ist oft mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden.

Ausserdem erleidet der Kupfervitriol in den Laboratorien, in der Färberei, so wie zur Darstellung verschiedener grüner und blauer Farben vielfache Anwendung. Auch als Arzneimittel ist er von Wichtigkeit und wird besonders als Brechmittel gegeben.

Kupfer-Kaliumsulfat: $Cu K, S O_4 + 3 H_2O$. Krystallisirt aus den vermischten Lösungen der beiden Sulfate; ebenso wird das Kupfer-Ammoniumsulfat: $Cu(H_4N), S O_4 + 3 H_2O$ erhalten.

Wird die Lösung des Kupfersulfats mit Ammoniak versetzt, so entsteht anfänglich ein hellblauer Niederschlag, welcher aus einem sogenannten basischen Salze besteht. Bei Zugabe von mehr Ammoniak löst sich derselbe wieder mit tiefblauer Farbe auf. Ist die Lösung concentrirt, so schiessen aus ihr nach längerer Zeit tiefblaue Krystalle an. Dieselbe Verbindung wird sogleich als Krystallmehl erhalten, wenn die Lösung mit Alkohol vermischt wird. Die Zusammensetzung der Krystalle kann durch die empirische Formel: $Cu_2 S O_4 + H_2 O + 4 H_3 N$ gegeben werden. Beim Erhitzen bis zu 150° entweicht alles Wasser und die Hälfte des Ammoniaks, der Rückstand besteht dann aus: $Cu_2 S O_4 + 2 H_3 N$ und lässt sich demnach als Kupferammoniumsulfat: $(Cu H_3 N)_2 S O_4$ betrachten. Wir geben dem zu Folge den Krystallen, aus welchen dieser Körper durch Erhitzen bis zu 150° erhalten wird, die Formel: $(Cu H_3 N)_2 S O_4 + (H_4 N)_2 O$, und betrachten die Verbindung als ein Kupferammoniumsulfat, in welcher 1 Mgt. Ammoniumoxür die Function von 1 Mgt. Krystallwasser hat.

Wird wasserfreies Kupfersulfat mit trocknem Ammoniakgas behandelt, so absorbirt 1 Mgt. des erstern 5 Mgte. Ammoniak. Beim Erwärmen bis zu 165° entweichen 4 Mgte. desselben, und es hinterbleibt eine Verbindung, welche auf 1 Mgt. Kupfersulfat 1 Mgt. Ammoniak enthält, daher als Kupferammoniumsulfat betrachtet und durch die Formel: $Cu(Cu H_3 N), S O_4$ bezeichnet werden kann. Nach diesem Verhalten geben wir der Verbindung von Kupfersulfat mit den 5 Mischungsgewichten Ammoniak die Formel: $Cu(Cu H_3 N), S O_4 + 4 H_3 N$, weil dadurch am besten die Veränderung, welche die Verbindung in der Wärme erleidet, ausgedrückt ist.

Kupfercarbonate. Das normale Kupfercarbonat ist noch unbekannt; man kennt bisher nur basische Salze, welche sich am einfachsten als Verbindungen des normalen Carbonats mit Kupferhydrat betrachten lassen.

Wird die Lösung eines Kupfersalzes mit überschüssiger Natriumcarbonatlösung vermischt, so entsteht ein grüner Niederschlag, welchem die Formel: $Cu_2 C O_3 + 2 Cu H, O$ entspricht. Getrocknet ist er ein amorphes Pulver und findet als sogenanntes Mineralgrün als Anstrichfarbe Anwendung. Die Verbindung findet sich auch häufig krystallinisch in der Natur als Malachit vor.

Diesem in seiner Zusammensetzung ähnlich ist der in tiefblauen Krystallen vorkommende Kupferlasur. Es entspricht ihm die Formel: $Cu_2CO_3 + CuH_2O$. Er giebt ein hellblaues Pulver, welches als Farbe unter dem Namen Bergblau Anwendung findet. Kann auch künstlich erhalten werden.

Das basische Kupfercarbonat löst sich in überschüssigem Ammoniumcarbonat auf. Aus der Auflösung können Krystalle erhalten werden, die der Formel: $(Cu H_3N)_2CO_3$ entsprechen und die daher als Kupferammoniumcarbonat zu betrachten sind.

Aus der Lösung von Kupfercarbonat in Natrium-Hydriumcarbonat schiessen Krystalle an, welchen die Formel: $CuNa, CO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ entsprechen soll.

Giesst man Kupfernitrat in eine Lösung von Kalium-Hydriumcarbonat, so entsteht eine tiefblaue Flüssigkeit, aus der nach einiger Zeit Krystallnadeln anschiessen, denen nahezu die Formel: $(Cu_{3/5}K_{2/5})CO_3 + 2 H_2O$ entspricht; gefunden wurde: $5 Cu_2O + K_2O + 5 CO_2 + 10 H_2O$.

Kupfersilicate. Durch Fällen erhalten; grünblaue Niederschläge, welche zu blauen Gläsern schmelzen.

Der in der Natur als Mineral vorkommende Dioptas oder Kupfersmaragd krystallisirt rhomboëdrisch. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel: $Cu_2SiO_3 + H_2O$ oder $Cu_2H_2SiO_4$ ausgedrückt.

Mit diesem ähnlich zusammengesetzt ist der Kieselmalachit oder das Kupfergrün. Seine Formel ist: $Cu_2SiO_3 + 2 H_2O$. Es ist bis jetzt nur amorph gefunden worden.

Viele blaue Gläser verdanken ihre Farbe beigemengtem Kupfersilicat. Es findet daher auch das Kupferoxür in der Porzellan- und Glasmalerei so wie zur Darstellung von blauen Gläsern Anwendung.

Das tief kirschrothe Glas wird dadurch erhalten, dass man der schmelzenden Glasmasse Cuprooxür zusetzt. Das so erhaltene farblose Glas, welches wahrscheinlich ein Cuprosilicat enthält, wird beim Erstarren und Erkalten tief roth, und man nimmt an, dass das Auftreten der rothen Farbe auf einer Ausscheidung von Cuprooxür beruhe.

c. Tridiodsalze.

Kupfernitrat: $CuNO_3$; salpetersaures Kupferoxyd: $[CuO,NO_5]$. Es entsteht durch Behandeln von Kupferoxür, Kupferhydrat oder Kupfer mit Hydriumnitrat (vergleiche oben Seite 215 und 216). Aus der concentrirten Lösung schiessen prismatische dunkelblaue Krystalle an, welchen die Formel: $CuNO_3 + 2 H_2O$ entspricht. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und an der Luft zerfliesslich. Bei sehr niederer Temperatur werden aus der Lösung Krystalle der Formel: $CuNO_3 + 3 H_2O$ erhalten. — Beim Erwärmen entweicht zuerst das Wasser, und schon bei wenig höherer Temperatur tritt unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd und Oxygen Zersetzung des Nitrats ein. Steigert man die Hitze nicht zu hoch, so hinterbleibt ein sogenanntes basisches Salz, welchem die Formel: $CuNO_3 + Cu_2O$ oder Cu_3NO_4 zu entsprechen scheint und das daher als Trikupfernitrat betrachtet werden könnte. Trikupfernitrat.

Wird die Lösung von Kupfernitrat mit wenig Natriumhydrat versetzt, so entsteht ein blauer amorpher Niederschlag, welchem die Formel: $Cu\,N\,O_3 + Cu_2O + \frac{1}{2}\,H_2O$ oder $Cu_3N\,O_4 + \frac{1}{2}\,H_2O$ entspricht, wenn wir das Wasser ganz vernachlässigen, und diess ist vielleicht zu rechtfertigen, so lässt sich auch dieser Niederschlag als Trikupfernitrat betrachten.

Kupferphosphate. Wird die Lösung eines Kupfersalzes mit gewöhnlichem Natriumphosphat versetzt so entstehen grünblaue amorphe Niederschläge, welchen nach dem Entwässern die Formel: $Cu_3P\,O_4$ entspricht. Ihr Wassergehalt ist verschieden.

Hierher gehören auch die Mineralien Libethenit, Phosphorochalcit etc.

Wird die Lösung des Kupfersalzes durch Tetranatriumphosphat gefällt, so entsteht der ihm entsprechende Niederschlag von Tetrakupferphosphat: $Cu_4P_2O_7 + 2\,H_2O$. Dieser Niederschlag ist in einem Ueberschuss von Tetranatriumphosphat löslich. Aus der Lösung werden die Salze: $Cu_2Na_2, P_2O_7 + 6\,H_2O$ (atomistische Formel: $[2\,Cu\,O, P\,O_5 + 2\,Na\,O, P\,O_5 + 12\,H\,O]$) und $Cu\,Na_3, P_2O_7 + 6\,H_2O$ (atomistische Formel: $[2\,Cu\,O, P\,O_5 + 3\,(2\,Na\,O, P\,O_5) + 24\,H\,O]$) erhalten, also Tetraphosphate, in welchen sich Kupfer und Natrium gegenseitig vertritt.*

Werden Kupferverbindungen bei Zutritt der Luft mit Phosphaten, besonmit hydriumhaltigen, zusammengeschmolzen, so entstehen blaue Gläser. Sind beim Erhitzen reducirende Substanzen zugegen, so werden die Gläser beim Erkalten durch das gebildete Cuprooxür braunroth. (Erkennung des Kupfers bei analytischen Untersuchungen).

Kupferarsenate. Die Lösungen der Kupfersalze werden durch Arsenatlösungen gefällt; es entstehen amorphe blaue Niederschläge, welche im Allgemeinen den entsprechenden Phosphaten ganz ähnlich sind.

Mehrere hierhergehörige Arsenate kommen in der Natur vor. In ihnen ist häufig ein Theil des Arsens durch Phosphor vertreten.

Durch Arsenite werden in den Lösungen der Kupfersalze zeisiggrüne Niederschläge hervorgebracht; hierher gehört das Scheele'sche Grün. Diese Verbindungen liefern bei Erwärmen mit Natriumhydratlösung Cuprooxür und Natriumarsenat.

Das bekannte Schweinfurter Grün kann als ein Kupferarsenit betrachtet werden, in welchen $\frac{1}{4}$ Mgt. des Arsens durch $\frac{1}{4}$ Mgt. Acetyl: (H_3C_2) vertreten ist, wir geben ihm die Formel: $Cu\,(As_{3/4}(H_3C_2)_{1/4})\,O_2$. Seine atomistische Formel ist: $[3\,(Cu\,O, As\,O_3) + Cu\,O, C_4H_3O_3]$.

Ausserdem sind noch mehrere Kupfersulfoarsenate und -arsenite bekannt. Sie sind sämmtlich dunkelgefärbte unlösliche Körper.

Cuproantimonit: $(Cu_2)_3Sb\,O_3$. Findet sich oft in aus antimonhaltigen Erzen dargestelltem Kupfer und bleibt dann beim Auflösen derselben in goldglänzenden Blättchen zurück.

* Hiernach ist Seite 258 die Formel: $Cu\,Na\,H_2, P_2O_7 + 2\,H_2O$ in: $Cu_2Na_2, P_2O_7 + 6\,H_2O$ und die Formel: $(Cu_{1/2}Na_{3/2})\,H_2, P_2O_7 + 2\,H_2O$ in: $Cu, Na_3, P_2O_7 + 6\,H_2O$ abzuändern.

Kupferantimonat. Wird durch Fällen als blaugrünes Krystallmehl erhalten.

Cuprosulfantimonit: $(Cu_2)SbS_2$. Findet sich als Kupferantimonglanz.

Trikupfersulfantimonat: Cu_3SbS_4; ist durch Fällen einer Kupferlösung mittels des Schlippe'schen Salzes als amorpher Niederschlag zu erhalten.

Kupferborate. Als amorphe Niederschläge durch Fällen erhalten. Zu einem grünblauen Glase schmelzbar. Wird Kupferoxür oder irgend ein Kupfersalz bei Luftzutritt mit Borax geschmolzen, so entsteht ebenfalls ein Kupferborat, wodurch das Glas die blaue Farbe erlangt. — (Erkennung des Kupfers bei analytischen Untersuchungen).

Mischungsgewicht des Kupfers. Durch Behandlung von reinem erhitzten Kupferoxür in einem Strome von Hydriumgas wurde die in einer bestimmten Gewichtsmenge Kupferoxür enthaltene Menge Kupfer bestimmt, und daraus mit Zugrundelegung der Formel: Cu_2O oder [*CuO*] für das Oxür, im Mittel von 5 Versuchen, die Zahl 31,7 als Mischungsgewicht des Kupfers gefunden.

Palladium.

Mgt: 53 = Pd; Atgt: 53 = [*Pd*].

Vorkommen. Das Palladium ist ein in der Natur nur höchst sparsam vorkommendes Metall. Es ist in geringer Menge im rohen Platin enthalten, zuweilen ist es ihm auch in einzelnen Körnern beigemengt. In grösster Menge findet es sich im brasilianischen Waschgold. In Europa ist es bis jetzt nur in höchst geringer Menge bei Tilkerode am Harz in Verbindung mit Gold und Selenblei gefunden worden.

Geschichte. *Wollaston* entdeckte das Palladium im Jahre 1803 bei Bearbeitung des gediegenen Platins.

Eigenschaften. Das Palladium steht nach seinem Glanz und seiner Farbe zwischen Silber und Blei. Es ist äusserst strengflüssig und nur in eigens dazu construirten Gebläseöfen schmelzbar. — An der Luft erhitzt läuft es wie Stahl blau an, indem es sich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt. In höherer Temperatur wird es wieder metallisch glänzend, da sich das Oxyd wieder zersetzt.

Das Palladium verhält sich gegen Hydriumsalze ähnlich wie das Kupfer. Durch Hydriumnitrat wird es leicht in Palladiumnitrat übergeführt. Mit Hydriumsulfat tritt es wie das Kupfer nur beim Erhitzen in Wechselwirkung.

Es sind mehrere Oxyde bekannt. Sie spalten sich schon durch blosses Erhitzen in Palladium und Oxygen.

a. Palladium und die elektronegativen Monode.

Palladiumchlorür: Pd Cl. Wird durch Behandeln von Palladium mit Hydriumchlorür unter Zugabe von Hydriumnitrat erhalten. — Aus der

wässrigen Lösung schiessen luftbeständige braune prismatische Krystalle der Formel: $Pd\,Cl + H_2O$ an. Eingetrocknet schwarzbraune krystallinische Masse. Beim Erwärmen giebt es die Hälfte des Chlors ab und geht in das dem Cuprochlorür analoge Chlorür der Formel: $(Pd_2)\,Cl$ über. Wir könnten dieses Chlorür der Kupferverbindung analog Palladochlorür nennen. — Es wird gewöhnlich Palladiumsubchlorür genannt.

Palladiumchlorid: $Pd\,Cl_2$. Diese Verbindung wird durch Behandlung von Palladium mit concentrirtem Königswasser erhalten. Die Auflösung ist schwarzbraun. Wird sie verdünnt oder erhitzt, so entweicht Chlorgas und in Lösung befindet sich Palladiumchlorür.

Wird die Palladiumchloridlösung mit Kaliumchlorür versetst, so entsteht ein rother Niederschlag, welcher auf 1 Mgt. Kaliumchlorür 1 Mgt. Palladiumchlorid enthält. Wir geben der Verbindung die Formel: $K\,Pd\,Cl_3$ und nennen sie Kaliumpalladochlorid.

Das **Ammoniumpalladochlorid:** $(H_4\,N)\,Pd\,Cl_3$ bildet sich wie das vorige Salz und ist ihm ganz ähnlich.

Palladiumbromür: $Pd\,Br$. Es ist das Analogon des Chlorürs, aber noch unbeständiger als dasselbe.

Palladiumiodür: $Pd\,I$. Wird als brauner fast schwarzer Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von Palladiumchlorür oder Palladiumnitrat mit Kaliumiodür erhalten. An der Luft getrocknet entspricht ihm die Formel: $Pd\,I + \frac{1}{2}H_2O$. Das Wasser entweicht jedoch schon beim schwachen Erwärmen.

Das Palladiumiodür ist vor Allem durch seine Unlöslichkeit ausgezeichnet. Man benutzt daher auch die Palladiumsalze in der Analyse sowohl zur Erkennung des Iods, als zu dessen Trennung von Chlor und Brom, wenn diese Elemente für sich oder in Verbindung mit dem Iod zugleich in einer Lösung enthalten sind.

Das Palladiumiodür giebt mit Kaliumiodür eine in Wasser lösliche Verbindung. Aus der concentrirten Lösung schiesst Kaliumpalladiumiodür in Krystallen an.

b. Palladium und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Das Palladium verbindet sich mit dem Oxygen nach 3 Verhältnissen, diese sind: 1) 4 Mgte. Palladium auf 1 Mgt. Oxygen. Diese Verbindung ist das Analogon des Cuprooxürs, wir geben ihm daher die Formel: $(Pd_2)_2\,O$ und nennen sie Palladooxür. Ihre atomistische Formel ist: $[Pd_2\,O]$; sie wird danach Palladiumsuboxyd genannt. 2) 2 Mgte. Palladium auf 1 Mgt. Oxygen. Diese Verbindung ist das Analogon des Kupferoxürs, wir geben ihr daher die Formel: $Pd_2\,O$ und nennen sie Palladiumoxür.* Die atomistische Formel dieser Verbindung ist: $[Pd\,O]$. Trotz dieser Formel nennt man diese

* Consequenter Weise sollte dieses Oxyd Palladidoxür genannt werden; da aber durch den Gebrauch des Namens Palladiumoxür keine Verwechslung zu befürchten ist, so ziehen wir denselben dem ungewöhnlicheren Palladidoxür vor.

Oxygenverbindung gewöhnlich Palladiumoxydul, während man doch dem Oxyde des Kupfers, in welchem man auf 1 Atom Kupfer 1 Atom Oxygen annimmt und welches in jeder Beziehung das vollkommenste Analogon des Palladiumoxürs ist, den Namen Kupferoxyd im engern Sinne beigelegt hat. Man sieht hieraus deutlich, zu welchen Inconsequenzen es führt, wenn man die Namen analoger Verbindungen nach verschiedener Weise bildet. So haben wir nun: Eisenoxydul: [*Fe O*], Kupferoxydul: [Cu_2O], Eisenoxyd: [Fe_2O_3], Kupferoxyd: [*Cu O*], Palladiumoxydul: [*Pd O*], Palladiumoxyd: [PdO_2], Manganhyperoxyd: [MnO_2] etc. — 3) 1 Mgt. Palladium auf 1 Mgt. Oxygen. Dieses Oxyd ist in seinen Eigenschaften das Analogon des Manganmonoxyds, wir geben ihm daher die Formel: Pd O und nennen es Palladiummonoxyd; die atomistische Formel ist: [PdO_2]. Man hat es inconsequenter Weise Palladiumoxyd genannt, und war eben dadurch gezwungen, für die oxygenärmere Verbindung des Palladiums den erwähnten ebenfalls ganz unpassenden Namen einzuführen.

Palladiumoxür: Pd_2O; Palladiumoxydul: [*PdO*]. Es wird durch vorsichtiges Erhitzen des Nitrats erhalten. Schwarzer amorpher Körper; bei anfangender Glühhitze giebt er die Hälfte seines Oxygens ab und geht in Palladooxür: $(Pd_2)_2O$ über. Dieses letztere spaltet sich in starker Glühhitze in Metall und Oxygen; aber trotzdem wird es, und zwar unter Erglühen, schon in der Kälte durch Hydriumgas reducirt.

Palladiumhydrat. Wird die Lösung irgend eines Palladiumsalzes mit Natriumhydrat versetzt, so entsteht ein basisches Salz, welches beim Erwärmen mit überschüssigem Natriumhydrat das Palladiumhydrat als braunen amorphen Körper liefert.

Palladiummonoxyd: Pd O; Palladiumoxyd: [PdO_2]. Wird durch Versetzen der Lösung von Kaliumpalladiumchlorid mit Natriumhydrat erhalten. — Liefert wie alle Monoxyde mit Hydriumchlorür behandelt Chlorgas unter Bildung des entsprechenden Chlorürs.

Mit Schwefel.

Palladium schmilzt mit Schwefel zu einem grauweissen metallisch glänzenden Sulfür zusammen. — Wird die wässrige Lösung eines Palladiumsalzes mit Hydriumsulfür behandelt, so scheidet sich schwarzbraunes Palladiumsulfür aus und in Lösung befindet sich das entsprechende Hydriumsalz.

Mit Carbon.

Höchst merkwürdig ist das Verhalten des Palladiums gegen das Carbon. Hält man nämlich ein Palladiumblech in eine Weingeistflamme, so überzieht es sich im innern Theile derselben, wo es bloss rothglühend wird, mit einer russartigen Masse. Wird diese Masse abgenommen und verbrannt, so hinterbleibt ein bedeutender Rückstand von Palladium.

Ueber das Verhalten des Palladiums zu den Trioden ist so gut wie nichts bekannt.

a. Monodiodsalze.

Hierüber fehlen alle Angaben.

b. Didiodsalze.

Palladiumsulfat: Pd_2SO_4. — Wird am besten durch Behandeln von Palladium mit Hydriumsulfat bei Gegenwart von Hydriumnitrat erhalten. Aus der bis zur Syrupconsistenz verdunsteten Lösung schiessen Krystalle der Formel: $Pd_2SO_4 + 2H_2O$ an.

Palladiumcarbonat. Wird die Lösung eines Palladiumsalzes mit Natriumcarbonat vermischt, so fällt ein sehr basisches Carbonat als hellgelbes Pulver nieder.

c. Tridiodsalze.

Palladiumnitrat: $PdNO_3$; salpetersaures Palladiumoxydul: [PdO, NO_5]. Wird durch Behandeln von Palladium mit Hydriumnitrat erhalten. Die braune Lösung giebt unter dem Exsiccator sehr zerfliessliche wasserhaltige Krystalle. Aus der verdünnten Lösung scheidet sich nach und nach alles Palladium in Form eines basischen Salzes ab.

Palladiumphosphate. Sie werden als gelbbraune Niederschläge erhalten; sind ausserdem ohne weiteres Interesse.

Anhang.

Palladammonverbindungen. Fügt man zu der Lösung von Palladiumchlorür Ammoniak in geringem Ueberschuss, so bildet sich ein fleischrother krystallinischer Niederschlag, welcher die Bestandtheile von 1 Mgt. Palladiumchlorür und 1 Mgt. Ammoniak enthält, dessen Zusammensetzung also durch die Formel: $PdCl, H_3N$ ausgedrückt werden kann. Kocht man diesen Niederschlag mit der Flüssigkeit, aus welcher er sich abgesetzt hatte, so entsteht eine lösliche Verbindung und aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine gelbe oktaëdrische Krystalle aus, welchen ebenfalls die Formel: $PdCl, H_3N$ entspricht, und welche daher mit dem rothen Salz isomer sind. — Wird das fleischrothe Salz mit wässrigem Ammoniak behandelt, so entsteht auch hier eine lösliche Verbindung, und wird nun diese Lösung mit einem Hydriumsalz versetzt, so scheidet sich das gelbe Salz aus. Auch durch Erwärmen bis zu 200° geht das rothe Salz in das gelbe über. — In Hydriumsalzen giebt sowohl das gelbe als das rothe Salz eine lösliche Verbindung, aber aus diesen Lösungen wird durch Zugabe von Ammoniak stets nur die rothe Verbindung ausgefällt. — Kalium- oder Natriumhydratlösung giebt mit dem gelben Salz eine gelbe Flüssigkeit, welche auch bei Ueberschuss des Alkalihydrats, selbst beim Kochen kein Ammoniak entwickelt. Das rothe Salz geht mit Natriumhydrat übergossen in das gelbe über und verhält sich daher gegen das Natriumhydrat wie das gelbe Salz. Auf dieser Thatsache fussend nehmen wir an, dass wenigstens das gelbe Salz als ein Ammoniumchlorür zu betrachten ist, in welchem 1 Mgt. Hydrium durch 1 Mgt. Palladium vertreten

ist. Wir nennen daher die gelbe Verbindung Palladammonchlorür und geben ihr die Formel: $(Pd\,H_3, N)\,Cl$, während wir für die rothe Verbindung die Formel: $Pd\,Cl, H_3N$ beibehalten und sie zum Unterschiede von der vorigen Verbindung Palladiumchlorür-Ammoniak nennen. Wir nehmen nach der Formel dieser Verbindung an, dass in ihr das Ammoniak ungefähr dieselbe Function habe, welche dem Krystallwasser in den Salzen zukommt. Palladammonchlorür. Palladiumchlorür-Ammoniak.

Das Verhalten des gelben Palladammonchlorürs zu Hydriumsalzen und Ammoniak erklärt sich hieraus leicht. Durch die Behandlung des Chlorürs mit den Hydriumsalzen wird dasselbe zersetzt, es entstehen einfach die entsprechenden Palladiumsalze und Ammoniumsalze; fügt man zu dieser Lösung nun Ammoniak, so findet derselbe Vorgang statt, als wenn reines Palladiumsalz mit wässrigem Ammoniak behandelt wird, d. h. es scheidet sich das schwer lösliche rothe Salz aus.

Das gelbe Chlorür wird gewöhnlich Palladamminchlorür genannt.

Palladammonhydrat: $(Pd\,H_3, N)\,H, O$; (Palladamminhydrat). Wird erhalten entweder durch Wechselzersetzung von Palladammonchlorür und Silberoxür, wobei sich unlösliches Silberchlorür bildet oder durch Wechselzersetzung von Palladammonsulfat und Bariumhydrat, wobei unlösliches Bariumsulfat und lösliches Palladammonhydrat entsteht. Die gelbe Lösung ist geruchlos, reagirt und schmeckt stark alkalisch. Im Wasserbad eingedampft hinterbleibt es gummiartig, unter dem Exsiccator dagegen als krystallinische Masse. In höherer Temperatur erfolgt unter Erglimmen Zersetzung. Das Hydrat verhält sich gegen Salzlösungen ganz genau wie Natriumhydrat. Mit Ammoniumsalzen erwärmt entwickelt es Ammoniak und in Lösung befindet sich das entsprechende Palladammonsalz.

Es absorbirt besonders in wässriger Lösung mit grosser Begierde Carbondioxyd und geht in Carbonat über.

Palladammonsulfat: $(Pd\,H_3, N)_2\,S\,O_4$. Entsteht aus dem Hydrat und Hydriumsulfat, oder durch Wechselzersetzung von Palladammonchlorür und Silbersulfat. Aus der concentrirten Lösung schiesst es in orangegelben Oktaëdern an. Wird die Lösung mit der Lösung eines Chlorürs versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, bestehend aus dem schwerlöslichen Palladammonchlorür.

Palladammoncarbonat: $(Pd\,H_3, N)_2\,C\,O_3$. Es entsteht unter Wasserbildung durch Einwirkung von Carbondioxyd auf Palladammonhydrat. — Aus der concentrirten wässrigen Lösung schiesst das Salz in Krystallen an.

Palladammonnitrat: $(Pd\,H_3, N)\,N\,O_3$. Die Lösung des Salzes sersetzt sich beim Eindampfen.

Palladammonammoniumchlorür: $(Pd\,H_3, N)\,H_3N, Cl$. Wird das Palladammonchlorür mit trocknem Ammoniakgas behandelt, so absorbirt es 1 Mgt. Ammoniak und geht in eine Verbindung über, deren Zusammensetzung sich durch die Formel: $(Pd\,H_3N)\,Cl + H_3N$ geben lässt. Diese Verbindung hat alle Eigenschaften eines Ammoniumchlorürs, in welchem 1 Mgt. Hydrium durch 1 Mgt. Palladammonium: $(Pd\,H_3, N)$ vertreten ist; wir geben ihr daher

Palladammonammoniumchlorür.

die Formel: $(PdH_3, N)H_3N, Cl$ und nennen sie in Ermanglung eines bessern Namens Palladammonammoniumchlorür. Gewöhnlich wird die Verbindung Palladdiamminchlorür genannt.

In farblosen Krystallen wird das Salz erhalten bei der Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Ammoniak auf Palladiumchlorürlösung und Abdampfen.

Wird zu der Lösung dieses Salzes irgend ein Hydriumsalz gesetzt, so färbt sie sich gelb; es bildet sich das schwer lösliche gelbe Palladammonchlorür, welches sich ausscheidet und in Lösung befindet sich das dem Hydriumsalz entsprechende Ammoniumsalz.

Ganz ähnlich sind die entsprechenden Iodüre und Bromüre.

Palladammonammoniumhydrat: $(Pd H_3, N) H_3 N, H O$. Gewöhnlich Palladdiammin genannt. Wird aus dem entsprechenden Sulfat durch Bariumhydrat erhalten. Nach Entfernung des Bariumsulfats hinterbleibt nach dem Abdampfen das Hydrat als krystallinische Masse. Die Lösung ist geruchlos, reagirt stark alkalisch und verhält sich gegen Salzlösungen überhaupt ganz genau wie Natriumhydrat.

Palladammonammoniumsulfat: $((Pd H_3, N) H_3 N)_2 SO_4$. Entsteht durch Behandeln des Palladiumsulfats mit überschüssigem Ammoniak. Aus der concentrirten Lösung schiesst es in prismatischen Krystallen an.

Palladammonammoniumcarbonat: $((Pd H_3, N) H_3 N)_2 C O_3$. Das Carbonat wird entweder aus dem Hydrat durch Einwirkung von Carbondioxyd oder durch Wechselzersetzung des Chlorürs mit Silbercarbonat erhalten. Die wässrige Lösung ist farblos, stark alkalisch. Aus der concentrirten Lösung lässt sich das Salz in farblosen prismatischen Krystallen erhalten.

Mischungsgewicht des Palladiums. Das Mischungsgewicht des Palladiums wurde durch Analyse des Palladiumkaliumchlorürs: $Pd K (Cl_2)$ bestimmt und zwar durch Behandlung des Chlorürs mittels Hydrium in der Glühhitze. Es bildet sich dadurch Hydriumchlorür mit Hinterlassung eines Gemenges von Kaliumchlorür und Palladium. Im Mittel von 2 Versuchen wurde gefunden, dass dabei auf 1 Grm. Kaliumchlorür 0,713 Grm. Palladium hinterbleiben, und da nach obiger Formel in dem Chlorür auf 1 Mgt. Kaliumchlorür (= 74,5) 1 Mgt. Palladium anzunehmen ist, so berechnet sich das Mischungsgewicht des Palladiums als $0{,}713 . 74{,}5 = 53{,}11$, wofür wir jedoch geradeauf die Zahl 53 setzen.

Blei.

Mgt: 103,5 = Pb; Atgl: 103,5 = [*Pb*].

Syn. **Plumbum.**

Vorkommen. Das Blei ist in der Natur sehr verbreitet. Im isolirten Zustande wird es jedoch nur höchst selten gefunden; am verbreitetsten ist seine Verbindung mit Schwefel, der sogenannte Bleiglanz (Bleisulfür: $Pb_2 S$). In Verbindung mit Oxygen und andern elektronegativen Elementen bildet es eine

Reihe ausgezeichneter Mineralien, von denen aber nur das Weissbleierz (Bleicarbonat) in grösserer Menge vorkommt und deshalb auch auf Blei verarbeitet wird; ausserdem wird fast alles Blei aus dem Bleiglanz gewonnen.

Gewinnung. Der Bleiglanz wird zunächst durch Rösten in ein Gemenge von Bleioxür und Bleisulfat, dem noch unverändertes Bleisulfür beigemengt ist, übergeführt. Dieses Gemenge wird in eigens dazu construirten Oefen mit Kohlen geschmolzen. Das Oxygen des Bleioxürs wirkt dabei oxydirend auf den Schwefel des Bleisulfürs. Es entsteht metallisches Blei und der Schwefel entweicht als Schwefeldioxyd. Ein anderer Antheil des Bleisulfürs wirkt aber auch reducirend auf das Bleisulfat, so dass auch aus diesem bei der gleichzeitigen Gegenwart der Kohle neben Bildung von Bleisulfür ein Theil des Bleis in metallischem Zustand abgeschieden wird. Im Ofen sammelt sich auf diese Weise geschmolzenes Blei an, welches von geschmolzenem Bleisulfür und Schlacken bedeckt wird. Das so erhaltene Bleisulfür führt nach dem Erstarren den Namen Bleistein. Es wird abermals geröstet und von Neuem dem Schmelzprocess unterworfen. — Eine andere Methode besteht darin, dass man das Bleisulfür mit Eisen zusammenschmilzt, wobei unter Bildung von Eisensulfür metallisches Blei abgeschieden wird: Pb_2S u. 2 Fe geb. Fe_2S u. 2 Pb.

Die Bleierze sind sehr oft gold- und silberhaltig. Beide, sowohl das Silber als das Gold, befinden sich dann in dem aus diesen Erzen erhaltenen Blei. Solches Blei wird auf besonderen Heerden, den Treibheerden, durch einen starken Luftstrom zu Bleioxür oxydirt. Das Bleioxür tritt im geschmolzenen Zustand auf und fliesst von dem Heerde ab, während das Gold und das Silber zurück bleiben. — Das erstarrte Bleioxür führt den Namen Bleiglätte.

Eigenschaften. Das reine Blei ist sehr weich, stark glänzend und von 11,4 specifischem Gewicht, schmilzt schon bei 335° und verdampft in der Weissglühhitze. Es lässt sich zu dünnen Blättchen auswalzen (Bleifolie), aber wegen seiner geringen Festigkeit nicht zu dünnen Drähten ausziehen.

Mit dem Oxygen vereinigt sich das Blei schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem es sich nach und nach mit einer dünnen Schicht von Plumbooxür: $(Pb_2)_2O$ bedeckt. Bei Zutritt der Luft erhitzt, oxydirt es sich zu Bleioxür.

Gegen Wasser verhält sich das Blei sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Glühhitze indifferent, ebenso wird aus den Hydriumsalzen, wenn diese nicht ganz concentrirt sind und keine Hitze angewandt wird, das Hydrium durch Blei nicht deplacirt. Wirken aber Wasser und Luft zugleich auf das Blei ein, so überzieht es sich mit einer Schicht von Bleihydrat, und bei hinreichend langer Einwirkung geht das Blei vollständig in Hydrat über.

Das Bleihydrat ist in Wasser nicht ganz unlöslich und ertheilt demselben daher seine giftigen Eigenschaften, und da Bleiröhren häufig zu Wasserleitungen angewandt werden, so ist dieser Umstand sehr zu berücksichtigen. Es hat sich zwar durch genaue Untersuchungen gezeigt, dass sich in dem gewöhnlichen Brunnenwasser, wegen der darin enthaltenen Salze, kein Bleihydrat auflöst; allein es giebt Brunnenwässer, die nur sehr wenig Salze enthalten, und bei solchen könnte die Anwendung von Bleiröhren oder Bleigefässen, in welchen das Wasser lange verbleibt, dennoch von nachtheiligen Folgen sein, wenn das Wasser als Trinkwasser benutzt werden soll.

Es wurde oben erwähnt, dass sich das Blei gegen Hydriumsalze indifferent verhält. Ist aber zugleich Luft vorhanden, so entsteht unter dem Einfluss des Oxygens neben Hydriumoxür das entsprechende Bleisalz: 2 Pb u. 2 H Cl u. O giebt H_2O u. 2 Pb Cl. Mit Hydriumnitrat in Berührung entsteht unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd Bleinitrat.

Die Salze des Bleis sind im Allgemeinen farblos. Die löslichen schmecken süss, zusammenziehend. Sie sind wie auch die meisten unlöslichen (insofern sie durch die Hydriumsalze des Magensaftes in lösliche Salze übergeführt werden) sämmtlich giftig und erzeugen eine eigenthümliche Krankheit, die sogenannte Bleikolik.

Elektropositivere Metalle scheiden aus den geschmolzenen oder den in Lösung befindlichen Bleiverbindungen metallisches Blei ab. Löst man z. B. 1 Gwth. Bleiacetat: Pb $(H_3C_2)O_2$ in 30 Gwthn. Wasser und bringt in dasselbe ein Stückchen Zinkblech, so scheidet sich daran das Blei in blättrig krystallinischer Form ab. Besonders schön zeigt sich dieses Verhalten, wenn man wie diess Fig. 160 zeigt, ein Gefäss mit der Bleilösung füllt und in demselben oben einen Streifen Zinkblech anbringt. Das Blei setzt sich zunächst an dem Zink in Blättchen an, welche sich nach unten vermehren, so dass das ausgeschiedene Blei die Form eines Baumes zeigt. (Bleibaum). Ebenso erhält man durch Zersetzung des Bleinitrats einen Bleibaum. Man bringt die Lösung in eine Krystallisationsschale oder dergl. Fig. 161; in die Lösung ein Diaphragma, welches mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuertes Wasser enthält. In dieses stellt man einen Zinkstreifen, an welchem ein Kupferdraht befestigt ist, der ausserhalb des Diaphragmas in der Nitratlösung endigt, worauf sich das Blei sofort an dem Kupferdraht in schönen glänzenden Blättchen auszuscheiden beginnt.


Fig. 160


Fig. 161.

a. Blei und die elektronegativen Monode.

Das Blei vereinigt sich mit dem Chlor nur nach einem Verhältniss, die daraus hervorgehende Verbindung hat alle Eigenschaften der gewöhnlichen Chlorüre der Formel: Me Cl. Wir geben der Verbindung daher die Formel: Pb Cl und nennen sie Bleichlorür.

Bleichlorür: Pb Cl; Chlorblei, Bleichlorid: [*Pb Cl*]. — Es entsteht durch directe Vereinigung von Chlor mit erhitztem Blei, sowie unter Hydriumentwicklung durch Erhitzen von Blei mit einer concentrirten Lösung von Hydriumchlorür. Am einfachsten erhält man es durch Behandeln von Bleioxür mit wässrigem Hydriumchlorür und Abdampfen zur Trockne.

Das Bleichlorür schmilzt schon unter der Rothglühhitze und erstarrt zu einer weissen durchscheinenden hornartigen Masse; in sehr hoher Hitze ist es flüchtig. (Bei Luftzutritt verflüchtigt es sich schon bei bedeutend niedrerer

Temperatur. Hierbei bildet sich jedoch ein Oxychlorid). Das specifische Gewicht des geschmolzenen Chlorürs ist 5,6. — In Wasser ist es sehr schwer löslich. Um 1 Gwth. in Lösung zu erhalten, sind bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 130 Gwthe. Wasser nöthig. — Wird diese Lösung erhitzt, so scheidet sich ein Antheil des Bleichlorürs daraus ab und dasselbe ist der Fall, wenn zu der Lösung Hydriumchlorür gesetzt wird. Behandelt man dagegen Bleichlorür mit einer erhitzten concentrirten wässrigen Lösung von Hydriumchlorür, so geht, wahrscheinlich unter Bildung eines Bleihydriumchlorürs: $Pb_{1/2}H_{1/2}$, Cl (?) eine bedeutende Menge von Bleichlorür in Lösung, und aus dieser Lösung scheidet sich das Bleichlorür beim Erkalten zum Theil in weissen seidenglänzenden Krystallen ab. (Dieses Verhalten ist für das Chlorblei sehr charakteristisch und daher für die Analyse von Bedeutung). Wird die Lösung, aus welcher sich das Chlorblei abgeschieden hat, mit Wasser erwärmt, so scheidet sich noch ein grosser Theil des Bleichlorürs als weisser flockiger Niederschlag ab. In dieser Form tritt das Bleichlorür immer auf, wenn die nicht allzuverdünnte Lösung eines Bleisalzes mit der Lösung eines Chlorürs vermischt wird. (Reaction auf Blei). In Alkohol ist das Bleichlorür unlöslich.

Bleibromür: Pb Br. Ist das vollkommenste Analogon des vorigen Salzes.

Bleiiodür: Pb I. — Es entsteht als citronengelber amorpher Niederschlag, wenn die Lösung eines Bleisalzes mit der eines Iodürs vermischt wird In kaltem Wasser nur wenig löslich. Aus der heissen Lösung schiesst es in glänzenden goldgelben Nadeln an.

Bleifluorür: Pb F. Weisses sehr schwer lösliches Pulver.

Bleisilicofluorid: $Pb_2 Si (F_2)_3$. In Wasser leicht löslich; hinterbleibt beim Verdampfen der wässrigen Lösung als gummiartige Masse.

b. Blei und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Blei und Oxygen vereinigen sich mit einander nach mehreren Verhältnissen. Die oxygenärmste Verbindung enthält auf 1 Mgt. Oxygen 4 Mgte. Blei. Wir geben ihr die Formel: $(Pb_2)_2 O$ und nennen sie dem Cuprooxür: $(Cu_2)_2 O$ analog Plumbooxür.

Plumbooxür: $(Pb_2)_2 O$; es wird gewöhnlich Bleisuboxyd: [*$Pb_2 O$*] genannt. — Wird Blei an der Luft geschmolzen, so bedeckt es sich mit einer grauen Haut, welche aus diesem Oxyd besteht. — Ausserdem kann es durch Erhitzen von Bleioxalat erhalten werden. Wird es bei Zutritt der Luft mit Wasser befeuchtet, so geht es durch Aufnahme von Oxygen und Wasser unter starker Erwärmung in Bleihydrat über.

Bleioxür: $Pb_2 O$; Bleioxyd: [*Pb O*]. — Im reinen Zustand erhält man das Bleioxür am einfachsten durch Zersetzung des Bleinitrats oder Bleicarbonats in der Hitze. So erhalten ist es eine gelbrothe Masse, welche ein gelbes Pulver liefert. In ähnlicher Form, nur nicht ganz so rein, wird es erhalten durch Oxydation des geschmolzenen Bleis an der Luft. (Auf diese

Weise dargestellt kam es früher unter dem Namen Massicot in den Handel und fand als gelbe Farbe Anwendung). — In höherer Temperatur schmilzt das Bleioxür und erstarrt zu einer röthlichen Masse, welche durch Reiben in ein röthliches Pulver, bestehend aus zarten glänzenden Blättchen, übergeht. (Beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis wird so hohe Temperatur gegeben, dass das sich bildende Bleioxür schmilzt. Dieses kommt dann im gepulverten Zustand unter dem Namen Bleiglätte, Lithargyrum in den Handel). Bei den Hüttenprocessen tritt Bleioxür oft in wohl ausgebildeten Krystallen auf.

Die Bleiglätte findet in der Technik bei der Glasfabrikation, zur Bereitung von Firnissen, zur Mennigefabrikation, in der Töpferei zur Glasur etc., in den Officinen zu Bleipflastern, sowie auch in den Laboratorien vielfache Anwendung.

Bleihydrat: $Pb_{3/2}H_{1/2}, O$; Bleioxydhydrat: [$3\,PbO + HO$]. Wird die Lösung eines Bleisalzes mit geringem Ueberschuss von Natrium- oder Kaliumhydrat versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag. Derselbe soll nach dem Auswaschen auf 3 Mgte. Bleioxür 1 Mgt. Wasser enthalten, und man hat ihm daher die atomistische Formel: [$3\,PbO + HO$] beigelegt. — (Wird das Bleisalz in der Hitze gefällt, so scheidet sich daraus Bleioxür: Pb_2O ab). Das Bleihydrat ist in Wasser etwas löslich; leitet man in die Lösung Carbondioxyd so entsteht durch Bildung von Bleicarbonat eine Trübung; eben so wird die Lösung beim Zufügen von etwas Hydriumsulfat durch das sich ausscheidende Bleisulfat getrübt.

Mit Kalium- und Natriumhydrat giebt sowohl das Bleihydrat als das Bleioxür in Wasser lösliche Doppeloxüre.

Kocht man eine Lösung von Calciumhydrat mit Bleioxür, so entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten Bleicalciumoxür in kleinen spiessigen Krystallen ausscheidet.

Bleioxychlorid. Diese Verbindung kam früher als Farbe unter dem Namen Cassler Gelb in den Handel. Sie wurde durch Zusammenschmelzen von 10 Gwthn. Bleiglätte und 1 Gwth. Salmiak erhalten. Die fragliche Verbindung tritt dabei neben metallischem Blei als goldgelbe blättrig krystallinische Masse auf, welcher ungefähr die Formel: $2\,PbCl + 7\,P_2O$ oder $Pb_2(Cl_2)_{1/8}O_{7/8}$ entspricht. Ausser dieser Verbindung existiren noch mehrere chlorhaltige Bleioxüre. — Wird die Lösung von Bleichlorür mit Ammoniak gefällt, so entseht ein weisser Niederschlag, dem die Formel: $Pb\,H, (Cl_2)_{1/4}O_{3/4}$ entspricht.

Bleioxyd: Pb_4O_3 (?); Bleisesquioxyd: [Pb_2O_3]. Wird die Lösung von Blei-Natriumoxür mit einer Lösung von Natriumchlorot (unterchlorigsaurem Natron) vermischt, so scheidet sich ein röthlich gelbes Pulver aus, welchem die Formel: Pb_4O_3 oder [Pb_2O_3] zu entsprechen scheint. Nach seiner Formel wäre es das Analogon des Eisenoxyds: Fe_4O_3 oder Ferridoxürs: Fe'_2O und könnte dem entsprechend auch Plumbidoxür: Pb'_2O genannt werden. Es unterscheidet sich jedoch wesentlich von dem Ferridoxür dadurch, dass es mit Hydriumsalzen keine den Ferridsalzen analogen Salze bildet, sondern durch diese eine Zersetzung erleidet, indem mit Hinterlassung von Bleimon-

oxyd die gewöhnlichen Bleisalze entstehen: Pb_4O_3 u. 2 H_2NO_3 geben H_2O u. 2 $PbNO_3$ u. 2 P O.

Mennige. Wird geschlämmtes Bleioxür bei Luftzutritt längere Zeit einer Temperatur von ungefähr 400° ausgesetzt, so nimmt es Oxygen auf und geht in ein gelblich rothes Oxyd über. Diesem so erhaltenen Oxyd scheint jedoch keine ganz constante Zusammensetzung zuzukommen. Im Allgemeinen möchte das Verhältniss des Oxygens zum Blei durch die Formel: Pb_8O_5 ausgedrückt sein; aber es wurden auch Sorten analysirt, denen die Formel: Pb_3O_2 zuzukommen scheint, und man hat daher auch die Mennige als ein dem Magneteisenstein: Fe, $Fe_{3/2}'$, O oder [$Fe\,O, Fe_2O_3$] analog zusammengesetztes Oxyd aufgefasst und ihr die Formel: [$Pb\,O, Pb_2O_3$] beigelegt. In ihrem chemischen Verhalten zeigt die Mennige aber nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem Magneteisenstein und den ihm analog zusammengesetzten Oxüren, weshalb wir die empirischen Formeln: Pb_8O_5 und Pb_3O_2, zwischen welchen ihre Zusammensetzung variiren kann, vorziehen.*

Durch Glühhitze geht die Mennige unter Abgabe von Oxygen wieder in Bleioxür über. Durch Hydriumsalze wird sie wie das Bleioxyd zersetzt, indem mit Hinterlassung von Bleimonoxyd die entsprechenden Bleisalze entstehen. Mit Hydriumchlorür liefert sie unter Entwicklung von Chlor Bleichlorür.

Durch Behandlung mit wässrigem Hydriumacetat entstehen, jedoch ohne Abgabe von Oxygen und ohne Bildung von Bleimonoxyd, lösliche Verbindungen. Setzt man zu dieser Lösung Ammoniak, so entsteht ein gelber Niederschlag von Bleioxyd. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass in der Lösung neben gewöhnlichem Bleiacetat: Pb$(H_3C_2)O_2$ auch ein dem Ferridacetat analoges Plumbidacetat: Pb$'(H_3C_2)O_2$ enthalten ist.

Die Mennige erleidet als rothe Farbe Anwendung. Auch wird sie ihrer Reinheit wegen überall da benutzt, wo gewöhnliche Bleiglätte nicht rein genug ist. In den Laboratorien findet sie sehr häufig Anwendung und ist das gewöhnliche Material zur Darstellung von Bleimonoxyd.

Bleimonoxyd: Pb O; Bleihyperoxyd, Bleiüberoxyd: [$Pb\,O_2$] genannt. — Es wird gewöhnlich durch Digeriren von Mennige mit verdünntem wässrigem Hydriumnitrat erhalten. Es bildet sich in Wasser lösliches Bleinitrat, von welchem das unlösliche Monoxyd durch Auswaschen getrennt werden kann.

Das Bleimonoxyd ist ein dunkelbraunes Pulver, welches durch Glühen die Hälfte des Oxygens abgiebt und in gewöhnliches Bleioxür übergeht. Von oxydirbaren Körpern wird es sehr leicht zu Oxür reducirt; reibt man es z. B. mit $\frac{1}{8}$ Gwth. Zucker zusammen, so wird derselbe unter Erglühen oxydirt, und ebenso wirkt es auf die meisten in Wasser gelösten organischen Verbindungen schon beim Erwärmen oxydirend ein. Mit Hydriumchlorür entwickelt es, wie alle Monoxyde, Chlorgas. Sehr interessant ist sein Verhalten zum Schwefeldioxyd, indem es sich mit demselben direct zu Bleisulfat vereinigt: 2 Pb O u. S O_2 giebt Pb_2SO_4. Ist das Bleimonoxyd ganz rein, so findet die Reaction

* Am besten möchte dem chemischen Verhalten der Mennige die Polarformel: Pb_2, PbO_2 entsprechen.

unter lebhaftem Erglühen statt. Man füllt eine Flasche Figur 162 mit Schwefeldioxyd, befestigt in geeigneter Weise (siehe Figur) den Deckel eines Platintiegels oder dergleichen an einem langen Eisendraht, legt auf denselben das Monoxyd und führt dasselbe, nachdem man es durch Erwärmen von allem hygroskopischen Wasser befreit hat, in das Schwefeldioxyd ein, worauf sofort das braune Monoxyd unter Erglühen in weisses Bleisulfat übergeht. (Schliesst der Kork, in welchem der Draht befestigt ist, gut, so giebt sich der Verbrauch des Dioxyds beim Oeffnen durch den in der Flasche entstandenen luftverdünnten Raum zu erkennen).



Fig. 162.

Das Bleimonoxyd verhält sich in mancher Beziehung wie die Salze bildenden Oxyde. Wird es mit sehr concentrirter Lösung von Kaliumhydrat behandelt, so entsteht eine in Wasser lösliche Verbindung. Fügt man zu der Lösung nur wenig Wasser und lässt unter dem Exsiccator verdunsten, so schiessen Krystalle an, welchen die Formel: $K_2Pb_2O_3 + 3 H_2O$ entspricht. Aehnliche Verbindungen sind mit Natrium- und Calciumhydrat erhalten worden. Sie werden sämmtlich durch Wasser zersetzt, indem sich Bleimonoxyd abscheidet und die entsprechenden Hydrate in Lösung gehen.

Das Bleimonoxyd findet in den Laboratorien häufig Anwendung und ist in der Analyse zur Entfernung des Schwefeldioxyds aus andern Gasen von besonderer Bedeutung.

β. Mit Schwefel.

Bleisulfür: Pb_2S; Bleisulfuret, Schwefelblei: [*Pb S*]. Entsteht durch Zusammenschmelzen von Blei und Schwefel als bleigraue krystallinische Masse; durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mittels Hydriumsulfür oder eines andern löslichen Sulfürs als schwarzer amorpher Niederschlag. In der Natur kommt es als Bleiglanz in grosser Menge vor, oft in ausgezeichneten Krystallen (meistens Würfel) mit vollkommenem Metallglanz und 7,585 specifischem Gewicht. Es ist das wichtigste Bleierz. — In der Rothgluth schmelzbar, in noch stärkerer Hitze flüchtig. An der Luft erhitzt wird das Blei und der Schwefel oxydirt, und ist zugleich Kohle vorhanden, so hinterbleibt metallisches Blei. Von Hydriumsalzen wird es nur schwierig angegriffen; mit kochender concentrirter Lösung von Hydriumchlorür wird es unter Entwicklung von Hydriumsulfür in Bleichlorür übergeführt. Mit Hydriumnitratlösung erwärmt liefert es Bleisulfat und Bleinitrat, indem etwas Schwefel abgeschieden wird; aber bei hinreichend langem Erwärmen wird auch dieser oxydirt und die ganze Menge des Bleisulfürs geht auf diese Weise durch Aufnahme von 4 Mgtn. Oxygen in Bleisulfat über: Pb_2S u. 4 O giebt Pb_2SO_4.

Wird zu einer Lösung von Bleichlorür, besonders wenn dieselbe etwas Hydriumchlorür enthält, nach und nach Hydriumsulfür gefügt, so entsteht anfangs ein rother Niederschlag, welcher erst durch mehr Hydriumsulfür schwarz wird. Der rothe Niederschlag enthält neben Schwefel noch Chlor

und kann daher als ein Sulfochlorür, entsprechend dem gewöhnlichen Oxychlorür, betrachtet werden.

Bleiselenür. Selenblei findet sich zu Tilkerode am Harze in Begleitung mit andern Schwefelmetallen.

c. Blei und die elektronegativen Triode.

Ueber das Verhalten des Bleis zum Nitrogen ist nichts bekannt.

Mit Phosphor vereinigt sich das Blei direct zu grauem Phosphorblei. In Bleisalzlösungen erzeugt Hydriumphosphür einen schwarzen Niederschlag von Bleiphosphür.

Arsen und Blei vereinigen sich beim Schmelzen direct mit einander. In starker Glühhitze verflüchtigt sich das Arsen mit Hinterlassung von fast ganz arsenfreiem Blei.

Antimon und Blei lassen sich ebenfalls durch Schmelzen vereinigen.

Die Buchdruckerlettern bestehen aus einer Legirung von ungefähr 4 Gwthn. Blei und 1 Gwth. Antimon.

a. Monodiodsalze.

Die hierher gehörigen Salze sind farblos, durch Hitze zersetzbar. Das Bleiiodat: $Pb\,I\,O_3$ ist in Wasser unlöslich.

b. Didiodsalze.

Bleisulfit: $Pb_2S\,O_3$; schwefligsaures Bleioxyd: $[Pb\,O, S\,O_2]$. Weisses unlösliches Salz.

Bleisulfat: $Pb_2S\,O_4$; schwefelsaures Bleioxyd: $[Pb\,O, S\,O_3]$. — Wird als weisser krystallinischer Niederschlag durch Vermischen der Lösung irgend eines Bleisalzes mit der Lösung eines Sulfats erhalten. In der Natur kommt es als Vitriolbleierz im rhombischen System krystallisirt vor. — Wird in den Laboratorien häufig als Nebenproduct gewonnen.

Es schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung zu erleiden und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Durch Erhitzen mit Kohle wird es leicht zersetzt und liefert je nach der Temperatur und der Menge der Kohle verschiedene Producte. Bei raschem Erhitzen mit überschüssiger Kohle entweicht der ganze Oxygengehalt als Carbondioxyd und zurück bleibt Bleisulfür. — Erhitzt man 1 Mgt. Bleisulfat mit 1 Mgt. Bleisulfür, so entweicht Schwefeldioxyd mit Hinterlassung von 2 Mgtn. Blei. — Diese Reaction und das so eben besprochene Verhalten des Bleisulfats zu Kohle spielen bei der Gewinnung des Bleis aus dem gerösteten Bleiglanz die Hauptrolle.

Das Bleisulfat ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Wird es mit Hydriumsulfat behandelt, so geht eine nicht unbedeutende Menge in Lösung, indem wahrscheinlich Bleihydriumsulfat entsteht. Fügt man zu einer solchen Lösung Wasser, so scheidet sich das Bleisulfat wieder aus. (Die rohe Schwefelsäure des Handels enthält immer Bleisulfat, welches sich beim Verdünnen mit Wasser ausscheidet). Wie gegen Hydriumsulfat verhält sich das Bleisulfat auch gegen Hydriumnitrat und Hydriumchlorür.

Wird Bleisulfat mit einer ganz concentrirten Lösung von Hydriumchlorürlösung erhitzt, so entsteht Bleichlorür, welches sich beim Erkalten fast vollkommen abscheidet und in Lösung befindet sich Hydriumsulfat. Eben so wird aus einer Lösung von Bleisulfat in Hydriumsulfat durch Hydriumchlorür fast jede Spur von Blei als Bleichlorür abgeschieden. (Daher die Trübung, welche stets auftritt, wenn Hydriumchlorür um es zu trocknen durch rohe Schwefelsäure geleitet wird). Giebt man aber umgekehrt zu einer Lösung von Bleichlorür in Wasser Hydriumsulfat, so entsteht der weisse Niederschlag von Bleisulfat, und in Lösung befinden sich neben Hydriumchlorür und dem überschüssigen Hydriumsulfat nur noch Spuren von Bleisalzen. — Auf das Verhalten der Bleisalze zu den Lösungen der Sulfate gründet sich eine Methode zur Erkennung des Bleis, so wie zur Trennung desselben, wenn es in Lösung neben andern Metallen vorkommt, deren Sulfate nicht unlöslich sind.

Wird das Bleisulfat mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat gekocht, so entsteht lösliches Natriumsulfat und unlösliches Bleicarbonat. (Auch dieses Verhalten ist für die Analyse von Bedeutung).

Ammonium-Bleisulfat: $(H_4N)\,Pb, S\,O_4$. Wird durch Behandeln von Bleisulfat mit Ammoniumsulfat in der Hitze erhalten. Aus der heissen Lösung schiesst das Salz in kleinen zarten glänzenden Krystallen an.

Bleisulfosulfat: $Pb_2\,S\,(O_3\,S)$; unterschwefligsaures Bleioxyd: $[Pb\,O, S_2\,O_2]$. Es entsteht als weisser Niederschlag, wenn eine Lösung von Bleinitrat mit der Lösung eines Sulfosulfats versetzt wird. Es schwärzt sich schon wenig Grade über 100^0, indem Bleisulfür entsteht und Schwefel nebst Schwefeldioxyd abgeschieden wird. Mit den Sulfosulfaten der Natriumgruppe liefert es lösliche Doppelsulfosulfate wahrscheinlich der Formel: $Na\,Pb, S(O_3S)$ etc.

Bleicarbonat: $Pb_2\,C\,O_3$; kohlensaures Bleioxyd: $[Pb\,O, C\,O_2]$. Wird künstlich als weisser Niederschlag erhalten durch Vermischen einer Bleisalzlösung mit der Lösung eines Carbonats. (Dem Niederschlag ist fast immer etwas Bleihydrat beigemengt). Es kommt in der Natur häufig vor und wird zuweilen mit andern Erzen zugleich auf Blei verarbeitet. Als Mineral führt es den Namen Weissbleierz und findet sich zuweilen in wohlausgebildeten rhombischen Krystallen, die mit dem Calcium- und Bariumcarbonat isomorph sind.

Die bekannte weisse Farbe, das Bleiweiss, ist als eine Verbindung von Bleicarbonat mit Bleihydrat oder als ein sogenanntes basisches Salz zu betrachten. Seiner Zusammensetzung entsprechen ungefähr die Formeln: $Pb_2\,C\,O_3 + Pb\,H, O$ oder $3\,Pb_2\,C\,O_3 + 2\,Pb\,H, O$. — Es wird fabrikmässig gewonnen, indem man entweder aufgerollte Bleiplatten in bedeckten Töpfen der Einwirkung von feuchter Luft und Carbondioxyd aussetzt (Holländisches Verfahren) oder indem man in Essig möglichst viel Bleioxür löst und in diese Lösung Carbondioxyd einleitet (Französisches Verfahren). — Das Bleiweiss ist ebenfalls giftig. In neuerer Zeit wird es theilweise durch das Zinkweiss verdrängt.

Hierher gehört auch das Mineral Plumbocalcit, welches als ein Calciumcarbonat zu betrachten ist, in welchem ein Theil des Calciums durch Blei vertreten ist: $Ca_{2-n}\,Pb_n\,C\,O_3$, worin $n < 2$.

Bleisilicate. — Als amorphe Niederschläge erhalten. Bleioxür schmilzt mit Siliciumdioxyd fast in jedem Verhältnisse zu durchsichtigen schweren Gläsern zusammen. Diese Gläser bilden einen wesentlichen Bestandtheil des Krystall- und Flintglases, der Glasur des Steinguts, der Fayence, der gewöhnlichen Töpferwaaren und des Emails. — Wird Bleioxür in Thontiegeln (hessischen oder Porzellan-Tiegeln) geschmolzen, so werden dieselben unter Bildung von Bleisilicaten stark angegriffen.

c. Tridiodsalze.

Bleinitrat: $Pb\,N\,O_3$; salpetersaures Bleioxyd: [$Pb\,O, N\,O_5$]. Man erhält es am einfachsten durch Behandeln von Blei oder Bleioxür mit Hydriumnitrat. — Aus der wässrigen Lösung schiesst es in regelmässigen Oktaëdern an. Diese sind zuweilen vollkommen durchsichtig, meistens aber undurchsichtig, weiss. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr in 2 Gwthn. Wasser, in Hydriumnitrat ist es unlöslich. Fügt man daher zu der concentrirten wässrigen Lösung Hydriumnitrat, so scheidet sich das Bleinitrat als Krystallmehl aus. Bei anfangender Rothgluth spaltet sich das Salz in Oxygen, Nitrogendioxyd und Bleioxür. Kocht man die Lösung des Salzes bei Gegenwart von Bleihydrat, so vereinigt sich ein grosser Theil desselben mit dem Nitrat zu einer löslichen Verbindung und beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein krystallinisches Salz aus, welches auf 1 Mgt. Bleinitrat 1 Mgt. Bleihydrat enthält und dessen Zusammensetzung sich daher durch die Formel: $Pb\,N\,O_3 + Pb\,H, O$ oder $Pb_2\,H, N\,O_4$ geben lässt. Nach der letztern Formel kann das Salz als ein Trinitrat betrachtet werden, welches auf 2 Mgte. Blei 1 Mgt. Hydrium enthält. Wir nennen danach dieses Salz Diblei-Hydriumnitrat: $Pb_2\,H, N\,O_4$. Es ist das Analogon des Dinatrium-Hydriumphosphats: $Na_2\,H, P\,O_4$.

Versetzt man die Auflösung des Bleinitrats in geringem Ueberschuss mit Ammoniakflüssigkeit, so entsteht ein weisser amorpher Niederschlag, welcher auf 1 Mgt. Bleinitrat 1 Mgt. Bleioxür und $\frac{3}{4}$ Mgte. Wasser enthalten soll. Es ist höchst wahrscheinlich, dass die Wasserbestimmung in diesem Salze nicht genau ist und dass es entweder als Tribleinitrat mit 1 Mgt. Wasser: $Pb_3N\,O_4 + H_2O$ oder schlechtweg als Tribleinitrat: $Pb_3N\,O_4$ zu betrachten ist. Man hat dem Niederschlag die atomistische Formel: [$6\,Pb\,O, 2\,N\,O_5 + 3\,H\,O$] gegeben.

Wird eine Lösung von Bleinitrat in ungefähr 20 Gwthn. Wasser bei 60° bis 70° mit 60 Gwthn. fein zertheiltem Blei digerirt, so scheiden sich beim Erkalten kleine goldgelbe Schuppen aus, denen man die atomistische Formel: [$2\,Pb\,O, N\,O_5 + 2\,Pb\,O, N\,O_3 + 2\,H\,O$] gegeben hat. Führen wir diese Formel in die Polarformel über, so lässt sich das Salz als durch Vereinigung von 1 Mgt. Dibleihydriumnitrat mit 1 Mgt. Dibleihydriumnitrit betrachten, weshalb wir ihm die Formel: $Pb_2\,H, N\,O_4 + Pb_2\,H, N\,O_3$ oder $Pb_2\,H, ((N\,O_4)_{1/2}\,(N\,O_3)_{1/2})$ beilegen könnten. Nach der letztern Formel liesse sich das Salz als ein Trinitrat betrachten, in welchem die Hälfte des Nitrogentetroxyds durch Nitrogentrioxyd vertreten wäre.

Wird dieses Salz oder die verdünnte Lösung des Bleinitrats mit Blei gekocht (auf 1 Mgt. Bleinitrat $1\frac{1}{2}$ Mgt. Blei), so entsteht unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd eine gelbe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten orangerothe Krystalle ausscheiden, welchen man die atomistische Formel: $[4\,Pb\,O, N\,O_3 + 3\,Pb\,O, N\,O_5 + 3\,H\,O]$ gegeben hat. Nach unserer Auffassung liesse sich dieses Salz als ein dem vorigen ähnliches Salz betrachten, in welchem aber noch ein Mgt. Bleihydrat enthalten wäre: $Pb_3((N\,O_3)_{1/2}(N\,O_4)_{1/2}) + Pb_{1/2}H_{3/2}, O$.

Kocht man die Lösung dieses Salzes noch länger mit Blei, so entfärbt sie sich und beim langsamen Erkalten scheiden sich aus ihr rosenrothe seidenglänzende Krystalle ab, welchen man die atomistische Formel: $[4\,Pb\,O, N\,O_3 + H\,O]$ gegeben hat. Nach unserer Auffassung betrachten wir dieses Salz als ein basisches Tribleinitrit der Formel: $Pb_3N\,O_3 + Pb\,H, O$. Ausserdem wurden noch goldgelbe Nadeln der atomistischen Formel: $[2\,Pb\,O, N\,O_3 + H\,O]$ erhalten. Wir geben ihnen die Formel: $Pb_2H, N\,O_3$ und betrachten das Salz als Diblei-Hydriumnitrit. Durch noch längeres Sieden der Lösung des orangerothen Salzes mit Blei erhielt man concentrisch gruppirte, bald feuerrothe, bald grüne Krystalle, welchen man die atomistische Formel: $[3\,Pb\,O, N\,O_3]$ gab. Wir könnten dieses Salz einfach als Tribleinitrit betrachten.

Leitet man durch die Lösung des basischen Tribleinitrits: $Pb_3N\,O_3 + Pb\,H, O$ Carbondioxyd, so scheidet sich Bleicarbonat aus und aus der gelben Lösung können durch Verdampfen im Vacuum leicht lösliche Krystalle erhalten werden. Man hat diesen Krystallen die atomistische Formel: $[Pb\,O, N\,O_3 + H\,O]$ beigelegt. Wir betrachten sie als ein Tetranitrit, welches neben 2 Mgtn. Blei 2 Mgte. Hydrium enthält: Pb_2H_2, N_2O_5.

Tribleiphosphat: $Pb_3P\,O_4$; dreibasisches phosphorsaures Bleioxyd: $[3\,Pb\,O, P\,O_5]$. Wird durch Fällen eines Bleisalzes mit Natriumphosphat als amorpher weisser Niederschlag erhalten.

Vor dem Löthrohre schmilzt das Phosphat sehr leicht. Die Perle zeigt nach dem Erkalten glänzende Facetten.

Giebt man zu der kochenden Lösung von Bleinitrat Trihydriumphosphat, so entsteht ein glänzend weisser krystallinischer Niederschlag von Diblei-Hydriumphosphat: $Pb_2H, P\,O_4$.

Wird eine kochende Lösung von Bleichlorür mit Natriumphosphat versetzt, so bildet sich ein weisser Niederschlag, für welchen die atomistische Formel: $[5\,(3\,Pb\,O, P\,O_5) + Pb\,Cl + H\,O]$ aufgestellt wurde. Wir betrachten dieses Salz als ein basisches Tribleiphosphat, in welchem $\frac{1}{2}$ Mgt. Oxygen durch 1 Mgt. Chlor vertreten ist: $5\,(Pb_3P\,O_4) + Pb\,H, (Cl_2)_{1/2}O_{1/2}$. — Diese Verbindung kommt in der Natur als Grünbleierz oft in ausgezeichnet schönen grünen Krystallen des hexagonalen Systems vor. In dem Mineral ist ein Theil des Chlors zuweilen durch Fluor, ein Theil des Bleis durch Calcium und endlich ein Theil des Phosphors durch Arsen vertreten.

Ausserdem sind noch Verbindungen der Formeln: $2\,(Pb_3P\,O_4) + Pb\,Cl$ und: $Pb_2H, P\,O_4 + Pb\,Cl$ bekannt.

Tribleiarsenat: $Pb_3As\,O_4$. Dem Phosphat ganz ähnlich und wird auf dieselbe Weise erhalten.

Bleiantimonat. Durch Fällen eines Bleisalzes mit der Lösung von Kaliumantimonat als weisser Niederschlag erhalten. Wird durch Erhitzen gelb.

Das im Handel vorkommende Neapelgelb besteht im Wesentlichen aus Bleiantimonat und wird unter anderm durch Erhitzen von Antimonbleilegirung mit Salpeter und Kochsalz erhalten.

Als Mineral: $Pb_3 Sb O_4 + 2 H_2 O$ kommt es in der Grube von Nertschinsk vor.

Tribleisulfantimonat: $Pb_3 Sb S_4$. — Entsteht als dunkelbrauner Niederschlag durch Vermischen von Bleisalzen und löslichen Sulfantimonaten.

Ausserdem kommen verschiedene Verbindungen von Blei, Antimon und Schwefel in der Natur vor, deren Zusammensetzung zwischen $2 (Pb_3 Sb S_3) + 3 Pb_2 S$ oder $2 (Pb Sb S_2) + 5 Pb_2 S$ und $Pb Sb S_2$ schwankt.

Bleiborate. Lösliche Bleisalze werden durch Borate gefällt. Die erhaltenen amorphen Niederschläge haben je nach der Temperatur und der Concentration der Lösungen verschiedene Zusammensetzung.

Wird eine concentrirte Lösung von Bleinitrat mit Borax vermischt und der Niederschlag ausgewaschen, so entspricht dem Rückstand die Formel: $Pb_2 B_2 O_4 + H_2 O$. Alle Bleiborate schmelzen beim Glühen zu farblosen Gläsern.

Bleichromat: $Pb_2 Cr_2 O_4$; chromsaures Bleioxyd: [$Pb\ O, Cr\ O_3$]. Es entsteht als schön gelber amorpher Niederschlag durch Fällen von Bleisalzlösungen mittels der Lösung eines Chromats. In der Natur findet es sich in schönen gelbrothen Krystallen unter dem Namen Rothbleierz.

Das gelbe Pulver färbt sich beim jedesmaligen Erwärmen dunkelroth; in der Hitze ist es schmelzbar und erstarrt zu einer braungelben Masse.

Das Bleichromat wird fabrikmässig dargestellt und kommt als geschätzte gelbe Farbe im Handel vor (Chromgelb).

Findet auch in den Laboratorien, besonders bei der Analyse gewisser organischer Stoffe Anwendung.

Tetrableichromat: $Pb_4 Cr_2 O_5$; basisch chromsaures Bleioxyd: [$2\ Pb\ O, Cr\ O_3$]. Wird das Bleichromat mit Natriumhydratlösung behandelt, so entsteht Natriumchromat und zurück bleibt ein rothes Pulver, welches auf 1 Mgt. Bleichromat 1 Mgt. Bleioxür enthält, dessen Zusammensetzung also durch die Formel: $Pb_2 Cr_2 O_4 + Pb_2 O$ gegeben werden könnte. Wir ziehen jedoch die Formel: $Pb_4 Cr_2 O_5$ vor und betrachten die Verbindung als Tetrableichromat. — Als prächtig rothes krystallinisches Pulver erhält man das Salz durch Schmelzen des gewöhnlichen Bleichromats mit Salpeter und Auswaschen der löslichen Salze.

Es wird als Malerfarbe benutzt; ausserdem spielen beide Salze auch in der Färberei eine bedeutende Rolle.

Mischungsgewicht des Bleis. Das Mischungsgewicht des Bleis wurde unter andern Bestimmungen durch die Analyse des Bleioxürs festgesetzt. Durch Glühen einer abgewogenen Menge von Bleioxür in Hydriumgas, wobei unter Bildung von Hydriumoxür metallisches Blei hinterbleibt, wurde

gefunden, dass in 100 Gwthn. Bleioxür 92,828 Gwthe. Blei enthalten sind. Da nun mit 92,828 Gwth. Blei 7,172 Gwthe. Oxygen enthalten sind, so berechnet sich daraus mit Zugrundelegung der Formel: Pb_2O für das Bleioxür das Mischungsgewicht des Bleis als $\frac{92,828}{7,172} \cdot 8 = 103,7$. Für diese Zahl setzen wir jedoch in Anbetracht anderer Bestimmungen 103,5.*

Quecksilber.

Mgt: 100 = Hg; Atgt: 100 = [*Hg*].

Syn. **Hydrargyrium.**

Vorkommen. Das Quecksilber kommt gediegen, jedoch verhältnissmässig nur in geringer Menge, in der Natur vor, hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel als Sulfür, natürlicher Zinnober; zuweilen findet es sich auch als Selenür und Chlorür. Seine hauptsächlichsten Fundorte sind: Idria in Krain, Almaden in Spanien, Californien.

Gewinnung. Es wird in der Regel in eigenen Oefen durch eine Art Röstprocess aus den Erzen abgeschieden. Die dabei auftretenden Quecksilberdämpfe werden in Condensationskammern geleitet, in welchen sich das Quecksilber verdichtet und in flüssiger Form ansammelt. — Der Schwefel des Sulfürs verbrennt dabei zu Schwefeldioxyd. Ganz reines Quecksilber erhält man durch Destillation von Zinnober mit metallischem Eisen (Eisenfeilspäne).

Eigenschaften. Das Quecksilber ist ein silberweisses geschmeidiges Metall; im regulären System (Oktaëder) krystallisirend. Es schmilzt bei — 39° und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur (steht also in dieser Beziehung dem Hydrium am nächsten). Das specifische Gewicht des geschmolzenen Quecksilbers ist 13,59. Bei 360° beginnt es zu sieden und verwandelt sich in farbloses Gas. Die Dichte desselben ist 100. Durch den directen Versuch wurde sie als 100,94 (auf Luft = 1 bezogen als 6,976) gefunden. (Die Quecksilberdämpfe sind in hohem Grade giftig). Durch langes Schütteln mit Wasser oder Reiben mit Fett gewinnt es ein graues pulvriges Ansehen und besteht nun aus kleinen Kügelchen (graue Quecksilbersalbe).

Mit Chlor vereinigt sich dasselbe direct (das Quecksilbergas unter Feuererscheinung) und zwar nach zwei verschiedenen Verhältnissen.

Aus der einen Chlorverbindung werden durch 1 Mgt. Hydrium 100 Gwthe. Quecksilber deplacirt, sie ist das Analogon des Cupridchlorürs: Cu Cl. Wir bezeichnen sie daher durch die Formel: Hg Cl und nennen die Verbindung Hydrargidchlorür. Sie wird gewöhnlich Quecksilberchlorid genannt. Aus der zweiten Verbindung des Quecksilbers mit Chlor werden durch 1 Gwth. Hydrium 200 Gwthe. Quecksilber deplacirt, also die doppelte Menge wie im vorigen Fall. Die Verbindung ist in jeder Beziehung das Analogon des Cuprochlorürs: $(Cu)Cl_2$, wir bezeichnen sie daher durch die Formel: $(Hg_2)Cl$ und

* Hiernach ist das Mischungsgewicht des Bleis in der Tabelle Seite 39 abzuändern.

nennen sie Hydrargochlorür. Sie wird gewöhnlich Quecksilberchlorür genannt.

Dem entsprechend werden wir in der Folge alle diejenigen Verbindungen des Quecksilbers, in welchen 1 Mgt. Quecksilber einem Mgt. Hydrium aequivalent ist, Hydrargidverbindungen, und diejenigen, in welchen 2 Mgte. Quecksilber einem Mgt. Hydrium aequivalent sind, Hydrargoverbindungen nennen.

Oxygen und Quecksilber vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander. Wird das Quecksilber aber bei Luftzutritt bis nahe zum Siedepunkt erhitzt, so geht es nach und nach vollständig in ein rothes Oxyd über. Dieses enthält auf 16 Gwthe. (1 Mgt.) Oxygen 200 Gwthe. Quecksilber und ist in jeder Beziehung das Analogon des Cupridoxürs: Cu_2O. Wir geben ihm daher die Formel: Hg_2O und nennen es Hydrargidoxür. Sein gewöhnlicher Name ist rothes Quecksilberoxyd. Ausserdem ist noch ein Oxyd bekannt, welches auf 16 Gwthe. (1 Mgt.) Oxygen 400 Gwthe. Quecksilber enthält; es ist das Analogon des Cuprooxürs: $(Cu_2)_2O$, wir nennen es daher Hydrargooxür und geben ihm die Formel: $(Hg_2)_2O$. Sein gewöhnlicher Name ist Quecksilberoxydul.

Aus Hydriumsalzen wird durch Quecksilber das Hydrium nicht deplacirt. Mit Hydriumnitrat liefert das Quecksilber unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd je nach dem Verhältniss der vorhandenen Mengen: Hydrargidnitrat: $Hg\,N\,O_3$ oder Hydrargonitrat: $(Hg_2)\,N\,O_3$. Aehnlich wird das Quecksilber durch Erhitzen mit Hydriumsulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Hydrargidsulfat übergeführt.

Wird in die Lösung eines Quecksilbersalzes blankes metallisches Kupfer gebracht, so überzieht sich dasselbe sogleich mit einer grauen Schicht von fein zertheiltem Quecksilber, die, wenn sie gerieben wird, Metallglanz annimmt. Ebenso wird das Quecksilber von allen übrigen elektropositiven Metallen aus seinen Verbindungen abgeschieden. Wird irgend ein Quecksilbersalz mit Natriumcarbonat gemengt und erhitzt, so entweicht metallisches Quecksilber. Diese Reaction, so wie die vorige, finden in der Analyse zur Erkennung des Quecksilbers Anwendung. Man bringt in eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre, Figur 163, das Gemenge von Quecksilbersalz und Natriumcarbonat und erhitzt es langsam bis zum Glühen. Das gasförmig sich entwickelnde Quecksilbers condensirt sich im kalten Theile des Röhrchens zu kleinen Tröpfchen, welche sich besonders mittels der Loupe an ihrem Metallglanz deutlich als Quecksilber erkennen lassen.



Fig. 163.

Das Quecksilber ist seiner leichten Schmelzbarkeit wegen ein für den Physiker und Chemiker ganz unersetzbares, unentbehrliches Metall, und in dieser Beziehung für die gesammte Wissenschaft von der höchsten Bedeutung. Ausserdem findet es auch in der Technik, bei der Metallurgie des Silbers, so

wie in der sogenannten Feuervergoldung und Spiegelfabrikation wichtige Anwendungen.

Amalgame. Mit diesem Namen bezeichnet man die Verbindungen des Quecksilbers mit andern Metallen. Einige Metalle, wie Kalium und Natrium, vereinigen sich mit dem Quecksilber unter lebhafter Feuererscheinung. Die Verbindungen sind schon bei geringem Gehalt an Natrium oder Kalium starr, krystallinisch. Beide Amalgame finden in den Laboratorien Anwendung.

Mehrere Amalgame mit Kupfer, Zink, Kadmium haben die Eigenschaft, frisch bereitet teigig knetbar zu sein und erst nach und nach zu erhärten; indem sie in den krystallinischen Zustand übergehen. Solche Amalgame werden zuweilen als Zahnkitt benutzt.

Das wichtigste der Amalgame ist das Quecksilber-Zinn-Amalgam, da dasselbe die Masse der Spiegelglasbelegung ist.

a. Quecksilber und die elektronegativen Monode.

Hydrargochlorür: $(Hg_2)Cl$; Quecksilbersubchlorür, Halbchlorquecksilber, Calomel, *Mercurius dulcis*, gewöhnlich Quecksilberchlorür genannt. — Es findet sich, jedoch nur höchst selten, in der Natur zuweilen krystallisirt und führt als Mineral den Namen Quecksilberhornerz. — Als weisser unlöslicher Niederschlag wird es erhalten durch Vermischen eines löslichen Hydrargosalzes, z. B. Hydrargonitrat mit der Lösung irgend eines Chlorürs, Natrium- oder Hydriumchlorürs. Auf trocknem Wege erhält man es durch Zusammenreiben von 17 Gwthn. Sublimat: $Hg\,Cl$, mit 12 Gwthn. Quecksilber und darauf folgender Sublimation. Am schönsten, als weisses krystallinisches Pulver, wird es erhalten, wenn man eine ungefähr 50^0 warme Lösung von Sublimat mit Schwefeldioxyd behandelt $4\,Hg\,Cl$: u. $S\,O_2$ u. $2\,H_2O$ giebt $H_2S\,O_4$ u. $2\,H\,Cl$ u. $2\,(Hg_2)Cl$.

Das sublimirte Chlorür ist eine strahlig krystallinische Masse, welche sich ohne vorher zu schmelzen verflüchtigt. Die Dichte des Hydrargochlorürgases ist: 117,7. Durch den Versuch wurde sie als 118,4 (auf Luft = 1 bezogen als 8,21) gefunden. Es sind daher in dem Gase die 2 Vole. Quecksilbergas und das 1 Vol. Chlorgas, wie es das Condensationsgesetz verlangt, auf 2 Volume condensirt, und 1 Mischungsgewicht entspricht unserer Regel gemäss 2 Volumen des Gases: $\frac{2\,.\,100 + 35,5}{2} = 117,7$. Am Licht wird es zersetzt und färbt sich unter Abscheidung von metallischem Quecksilber grau. In Wasser, Alkohol und Aether ist das Chlorür so gut wie unlöslich; auch die Lösungen der Hydriumsalze wirken nur wenig darauf ein; wird es aber z. B. mit concentrirter Lösung von Hydriumchlorür gekocht, so bildet sich metallisches Quecksilber und Hydrargidchlorür: $Hg\,Cl$ geht in Lösung, wahrscheinlich in Verbindung mit Hydriumchlorür, so dass ein Hydrium-Hydrargidchlorür anzunehmen wäre. — Mit Hydriumsulfat erhitzt liefert es Hydrargidchlorür und Hydrargosulfat, mit Hydriumnitrat Hydrargidchlorür und Hydrargidnitrat. — Mit den Lösungen der Oxüre behandelt bildet sich schwarzes Hydrargooxür: $(Hg_2)_2O$ nnd das entsprechende Chlorür.

Das Hydrargochlorür, Calomel, ist ein wichtiges Arzneimittel.

Dihydrargoammonchlorür: $((Hg_2)_2H_2, N)Cl$. — Wird Hydrargochlorür mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, so entsteht neben Ammoniumchlorür eine schwarze unlösliche Verbindung, welche auf 1 Mgt. Chlor 4 Mgte. Quecksilber 2 Mgte. Hydrium und 1 Mgt. Nitrogen enthält. Die Verbindung lässt sich am einfachsten als eine Art Ammoniumchlorür auffassen, in welchem 2 Mgte. Hydrium durch 2 Doppelmgte. Quecksilber vertreten sind, so dass hier wie in den Hydrargoverbindungen überhaupt immer 2 Mgte. Quecksilber 1 Mgt. Hydrium aequivalent wären. Aus diesem Grunde nennen wir die Verbindung Dihydrargoammonchlorür: $((Hg_2)_2H_2, N)Cl$. — Man giebt der Verbindung in der Regel die Formel: $[Hg_2 Cl, Hg_2 H_2 N]$, indem man in ihr das hypothetische Atom: $[H_2 N]$, welches man Amid nennt, verbunden mit 2 Atomen Quecksilber annimmt. Dieses Atom wird Quecksilberamid genannt und liefert in Verbindung mit 1 Atom Quecksilberchlorür, obige Verbindung, welche nach dieser Ansicht den Namen Quecksilberamidchlorür führt. Die Entstehung der Verbindung zeigt das Schema: 2 $(Hg_2)Cl$ u. 2 H_3N giebt $(H_4N)Cl$ u. $((Hg_2)_2 H_2N)Cl$. Beim Erhitzen giebt die Verbindung zuerst ein Gemenge von Nitrogen- und Ammoniakgas, dann unter Erglimmen ein Sublimat von Calomel und Quecksilber.

Lässt man auf Hydrargochlorür trocknes Ammoniakgas einwirken, so entsteht ebenfalls eine schwarze Verbindung, welche auf 2 Mgte. Hydrargochlorür 1 Mgt. Ammoniak enthält, kann also als eine Verbindung von Hydrargoammonchlorür mit Hydrargochlorür betrachtet werden. Ihre Formel wäre: $((Hg_2)H_3, N)Cl, (Hg_2)Cl$.

Hydrargidchlorür: Hg Cl, **Hydrargochlorid:** $(Hg_2)Cl_2$; Quecksilberchlorid, Aetzsublimat, *Mercurius sublimatus corrosivus*. Entsteht bei der Wechselwirkung von Quecksilberoxür und Hydriumchlorür. Im Grossen wird es stets durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilbersulfat und Natriumchlorür erhalten: $Hg_2 S O_4$ u. 2 Na Cl giebt $Na_2 S O_4$ u. 2 Hg Cl.

Das sublimirte Hydrargidchlorür ist eine weisse durchsichtige krystallinische Masse, von 5,4 specifischem Gewicht. Bei ungefähr 265° schmilzt das Chlorid und geht bei 300° in Gasform über.

Die Dichte des Gases wurde als 141,81 (auf Luft = 1 bezogen als 9,8) gefunden, und wir stossen demnach hier auf eine entschiedene Ausnahme von dem Condensationsgesetze; denn in dem Hydrargidchlorür ist 1 Volum Quecksilbergas und 1 Vol. Chlorgas auf 1 Volum condensirt: $Hg + Cl = 100 + 35,5 = 135,5$. Diese Zahl ist folglich als die theoretische Dichte des Hydrargidchlorürgases zu betrachten. Wären in dem Gase dieser Verbindung die 2 Volume seiner Bestandtheile, wie es das Condensationsgesetz verlangt, ohne Condensation verbunden, so wäre seine Dichte nur halb so gross wie die gefundene $= \frac{135,5}{2} = 67,7$; und so entspricht auch, unserer Regel zuwider, 1 Mischungsgewicht nicht 2 Volumen, sondern nur 1 Volumen des Gases.

Es ist jedoch möglich, dass diese Ausnahme wie beim Schwefel verschwindet, wenn die Dichte des Gases bei einer hinreichend hohen Tempe-

ratur, also entfernt genug vom Condensationspunkt, bestimmt würde. Ausserdem mag aber darauf aufmerksam gemacht werden, dass sich das Hydrargidchlorür auch in seinem chemischen Verhalten in mancher Beziehung von den gewöhnlichen Chlorüren: Me Cl unterscheidet. Während z. B. alle übrigen Chlorüre mit Hydriumsulfat in wässriger Lösung erhitzt die entsprechenden Sulfate und Hydriumchlorür liefern, verhält sich das Hydrargidchlorür gegen Hydriumsulfat ganz indifferent. Setzt man ferner die wässrige Lösung des Hydrargidchlorürs dem Sonnenlichte aus, so bildet sich unter Entwicklung von Oxygen Hydriumchlorür und Hydrargochlorür: 4 Hg Cl u. H_2O geben 2 (Hg_2) Cl u. 2 H Cl u. O. Es möchte daher nach diesem Verhalten das Hydrargidchlorür als aus der Vereinigung von 1 Mgt. Hydrargochlorür und 1 Mgt. Chlor entstanden gedacht werden und demnach als: $(Hg_2) Cl_2$ zu betrachten sein. — Nach dieser Auffassung würde die Ausnahme von dem Condensationsgesetz verschwinden; denn 1 Mgt. Hydrargochlorür entspricht 2 Volumen Gas; und wenn sich mit diesem 1 Volum Chlor vereinigt, so müsste nothwendig eine Condensation auf 2 Volume stattfinden und wir bekämen demnach für die Dichte unserer Verbindung: $\frac{(Hg_2) Cl + Cl}{2} = \frac{235,5 + 35,5}{2} = \frac{271}{2} = 135,5$ wie sie nahezu durch den Versuch gefunden wurde. Wir können daher auch dem Hydrargidchlorür: Hg Cl die Formel: $(Hg_2) Cl_2$ beilegen, d. h. die Verbindung als ein Chlorid betrachten und Hydrargochlorid nennen. Ausser dass diese Formel dem Condensationsgesetze genügt, hat sie vor der Formel: Hg Cl noch den Vorzug, dass durch sie, wie es unsere Regel verlangt, 2 Volume des Gases bezeichnet werden, denn: $(Hg_2) Cl_2 = 271 = 2 . 135,5$. Und übrigens wird sich noch zeigen, dass sich diese Chlorverbindung des Quecksilbers gegen die Chlorüre dem Antimonchlorid etc. ganz ähnlich verhält.

Das Hydrargidchlorür ist in Wasser ziemlich schwierig, doch viel leichter als das ihm ähnliche Bleichlorür, löslich; 1 Gwth. löst sich in 18 Gwthn. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 3 Gwthn. von 100°. Aus der heissen concentrirten Lösung schiesst es in farblosen rhombischen Prismen an. Auch in Alkohol und besonders in Aether ist das Chlorid löslich. Schüttelt man eine wässrige Lösung mit Aether, so geht sämmtliches Chlorür in den Aether über. Auch hierdurch unterscheidet sich dieses Chlorür wesentlich von den übrigen Chlorüren der generellen Formel: Me Cl und schliesst sich an die Chloride an. — Beim Kochen der wässrigen Lösung verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen auch etwas Chlorür.

Die wässrige Lösung wird, wie oben schon bemerkt, am Lichte unter Abscheidung von unlöslichem Hydrargochlorür: (Hg_2) Cl zersetzt.

Die Lösung des Hydrargidchlorürs giebt mit Eiweiss eine unlösliche Verbindung. Es ist deshalb Eiweiss bei Sublimatvergiftungen das beste Gegengift.

Der Sublimat ist ein wichtiges Arzneimittel, und ist auch in den Laboratorien von Wichtigkeit, da es zur Darstellung mancher anderer Quecksilberpräparate, sowie als Reagens in der Analyse Anwendung findet. — In zoologischen und anatomischen Sammlungen dient es als vor Fäulniss und vor Insecten schützendes Mittel.

Das Hydrargidchlorür bildet mit andern löslichen Chlorüren eine Reihe ausgezeichneter Doppelchlorüre.

Kalium-Hydrargidchlorür: $2\,K\,Cl + 2\,Hg\,Cl + H_2\,O$ oder $K_2\,(Hg_2)\,Cl_4 + H_2\,O$; durchsichtige rhombische Prismen. — $K\,Cl + 2\,Hg\,Cl + H_2\,O$ oder $K\,(Hg_2)\,Cl_3 + H_2\,O$; feine Nadeln.

Natrium-Hydrargidchlorür: $Na\,Cl + 2\,Hg\,Cl + 2\,H_2\,O$ oder $Na\,(Hg_2)\,Cl_3 + 2\,H_2\,O$; schöne sechsseitige Prismen.

Ammonium-Hydrargidchlorür: $2\,(H_4\,N)\,Cl + 2\,Hg\,Cl + H_2\,O$ oder $(H_4\,N)_2\,(Hg_2)\,Cl_4 + H_2\,O$; krystallisirt in flachen rhombischen Prismen. Es führt auch den Namen Alembrothsalz *(Sal Alembroth)*. $(H_4\,N)\,Cl + 2\,Hg\,Cl + \frac{1}{2}\,H_2\,O$ (?) oder $(H_4\,N)\,(Hg_2)\,Cl_3 + \frac{1}{2}\,H_2\,O$ (?); lange seidenglänzende Nadeln.

Barium-Hydrargidchlorür: $Ba\,(Hg_2)\,Cl_3 + 2\,H_2\,O$; Strontium-Hydrargidchlorür: $Sr\,(Hg_2)\,Cl_3 + H_2\,O$; Calcium-Hydrargidchlorür: $Ca\,(Hg_2)\,Cl_3 + 3\,H_2\,O$. — Aus einer Lösung von Calciumchlorür mit überschüssigem Hydrargidchlorür scheiden sich schöne luftbeständige Tetraëder aus, welche auf 2 Mgte. Calciumchlorür 10 Mgte. Hydrargidchlorür und 1 Mgt. Wasser enthalten. Man kann die Zusammensetzung der Verbindung daher durch die Formel: $2\,Ca\,Cl + 10\,Hg\,Cl + H_2\,O$ geben. Eine Polarformel für diese Verbindung lässt sich nicht aufstellen. Die Formel: $Ca_{1/2}H_{1/2}(Hg_2)_5Cl_{5/2}(O_{1/2})_{1/2}$ würde der Zusammensetzung am nächsten kommen. Aus der von diesen Krystallen abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich beim Verdunsten das vorige Salz in grossen prismatischen Krystallen aus. — Ausserdem sind noch folgende hieher gehörige Salze bekannt: Magnium-Hydrargidchlorür: $Mg_2\,(Hg_2)\,Cl_4 + 6\,H_2\,O$; Mangan-Hydrargidchlorür: $Mn_2\,(Hg_2)\,Cl_4 + 4\,H_2\,O$; Ferro-Hydrargidchlorür: $Fe_2\,(Hg_2)\,Cl_4 + 4\,H_2\,O$; Zink-Hydrargidchlorür: $Zn_2\,(Hg_2)\,Cl_4 + 4\,H_2\,O$.

Verhalten des Ammoniaks zum Hydrargidchlorür.

Tröpfelt man in erhitztes mit Ammoniakchlorür vermischtes wässriges Ammoniak so lange eine Lösung von Hydrargidchlorür, als der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder auflöst, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus, welchen die Formel: $Hg\,Cl + H_3\,N$ entspricht, die also als ein Ammoniumchlorür betrachtet werden können, in welchem 1 Mgt. Hydrium durch 1 Mgt. Quecksilber vertreten ist, weshalb wir diese Verbindung auch Hydrargammonchlorür: $(Hg\,H_3,\,N)\,Cl$ nennen wollen. — Die Verbindung entlässt schon in gelinder Wärme die Hälfte des Ammoniaks und geht dadurch in: $(Hg\,H_3,\,N)\,Cl + Hg\,Cl$ oder $(Hg\,H_3)_{1/2}\,Hg_{1/2}\,Cl$ über. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf trocknes Hydrargidchlorür.

Wird zu einer Lösung von Hydrargidchlorür Ammoniaklösung oder besser umgekehrt zur Ammoniaklösung das Chlorür getröpfelt, so entsteht ein weisser Niederschlag, der auf 1 Mgt. Chlor 1 Mgt. Nitrogen, 2 Mgte. Hydrium und 2 Mgte. Quecksilber enthält, der demnach als ein Ammoniumchlorür betrachtet werden kann, in welchem 2 Mgte. Hydrium durch 2 Mgte. Quecksilber vertreten sind. Wir geben dem weissen Körper daher die Formel: $(Hg_2\,H_2,\,N)\,Cl$

und nennen ihn Dihydrargammonchlorür. In den neuern Pharmacopöen ist diese Verbindung unter dem Namen weisser Präcipitat, *Mercurius praecipitatus albus*, *Hydrargyrum amidato-bichloratum* angeführt. Die Entstehung dieses Körpers ergiebt sich aus folgendem Schema: 2 Hg Cl u. 2 H_3N geben H_4N, Cl u. (Hg_2H_2) N Cl.

Wird der weisse Präcipitat erhitzt, so zersetzt er sich ohne vorher zu schmelzen. Es sublimirt Hydrargochlorür unter Entwicklung eines Gemenges von Ammoniak und Nitrogen: 3 (Hg_2H_2, N) Cl giebt 3 (Hg_2) Cl u. 2 H_3N u. N. Mit Hydriumsalzen, z. B. Hydriumchlorür, liefert der Präcipitat Hydrargidchlorür und Ammoniumchlorür.

Durch anhaltendes Waschen mit Wasser, schneller beim Kochen, wird er zersetzt, in die Lösung geht Ammoniumchlorür über und ein gelber Körper, welcher als eine Verbindung des Präcipitats mit Quecksilberoxür betrachtet werden kann, bleibt zurück; seiner Zusammensetzung entspricht die Formel: (Hg_2H_2, N) Cl + Hg_2O.

Derselbe Körper entsteht aus dem weissen Präcipitat durch Einwirkung von Kalium- oder Natriumhydratlösung.

Wird der weisse Präcipitat langsam erhitzt, so entweicht Ammoniak und Hydrargidchlorür und zurück bleibt ein rother krystallinischer Körper, welcher auf 2 Mgte. Chlor und 1 Mgt. Nitrogen 5 Mgte. Quecksilber enthält. Der Körper lässt sich entweder betrachten als eine Verbindung von 2 Mgtn. Hydrargidchlorür mit 1 Mgt. Trihydrargidnitrür: 2 Hg Cl, Hg_3N oder nach der Ammoniumtheorie als eine Verbindung von einem Ammoniumchlorür, in welchem die 4 Mgte. Hydrium durch 4 Mgte. Quecksilber vertreten sind, mit 1 Mgt. Hydrargidchlorür. Die Formel der Verbindung wäre demnach: (Hg_4N) Cl, Hg Cl. Die Entstehung ergiebt sich aus dem Schema: 3 $((Hg_2H_2, N)$ Cl geben 2 H_3N u. Hg Cl u. (Hg_4N) Cl, Hg Cl.

Hydrargobromür: (Hg_2) Br; Quecksilberbromür. **Hydrargidbromür:** Hg Br oder $(Hg_2)Br_2$; Quecksilberbromid. Beide Verbindungen, so wie die Producte der Einwirkung des Ammoniaks auf dieselben sind den entsprechenden Chlorverbindungen ganz ähnlich.

Quecksilber und Iod vereinigen sich schon beim Zusammenreiben mit einander und es entsteht, je nach den angewandten Verhältnissen, das dem Hydrargidchlorür oder Hydrargochlorür entsprechende Iodür.

Hydrargoiodür: (Hg_2) I; Quecksilberiodür. — Entsteht durch Zusammenreiben von 1 Mgt. Iod mit 2 Mgtn. Quecksilber, oder durch Fällen der Lösung eines Hydrargosalzes mittels einer Iodürlösung. — Es ist ein gelbbraunes Pulver, in Wasser fast unlöslich, wenig beständig und spaltet sich leicht in Quecksilber und Hydrargidchlorür; diess geschieht z. B. beim Behandeln mit Lösungen von Hydriumiodür, Kaliumiodür etc., wobei das Hydrargidiodür als Doppeliodür in Lösung geht.

Wird es der Sublimation unterworfen, so sublimirt metallisches Quecksilber, und ein Iodür, welches als ein Doppeliodür von Hydrargoiodür und Hydrargidiodür zu betrachten ist. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus der Formel: (Hg_2) I + 2 Hg I oder (Hg_2) (Hg_2) I_3.

Dasselbe Iodür entsteht auch, wenn auf Hydrargoiodür Hydriumnitrat einwirkt.

Hydrargidiodür: Hg I; Quecksilberiodid. Wird wie schon erwähnt durch directe Vereinigung von 1 Mgt. Quecksilber und 1 Mgt. Iod oder besser durch Vermischen der Lösung irgend eines Hydrargidsalzes mit Kaliumiodür, wobei das Hydrargidiodür als prächtig rother Niederschlag auftritt, erhalten. — Wird das Hydrargidiodür erhitzt, so geht die rothe Farbe desselben in gelb über und schmilzt zur gelben Flüssigkeit, welche in noch höherer Temperatur verdampft und in kleinen prächtig gelben rhombischen Platten sublimirt. Das Iodür ist in Wasser nur äusserst wenig löslich; in Alkohol, besonders heissem, ist es löslicher und auch in Aether löst es sich etwas auf. Behandelt man das Hydrargidiodür mit einer heissen Lösung von Kaliumiodür, so löst es sich in reichlicher Menge auf und schiesst aus der gesättigten Lösung beim Erkalten in prächtig rothen Quadratoktaëdern an. — Auch diese Krystalle sublimiren zu gelben rhombischen Platten. Das Hydrargidiodür ist daher dimorph. Die gelben Krystalle gehen nach längerer Zeit von selbst in die rothen über und bilden so Pseudomorphosen der gelben Platten. Diese Umwandlung geht sogleich vor sich, wenn die gelben Krystalle an irgend einer Stelle berührt werden. Hat man das Iodür z. B. in einem Proberöhrchen sublimirt, so kann man, wenn das Sublimat mit einem Glasstab berührt wird, beobachten, wie die Umwandlung der gelben Modification in die rothe von dieser Stelle aus durch die ganze Masse fortschreitet. (Auch das durch Fällen erhaltene rothe Iodür ist im ersten Momente gelb. Nimmt man die Fällung unter dem Mikroskope vor, so lässt sich der Uebergang in die rothe Modification deutlich verfolgen. Auch in der Lösung des Iodürs ist die gelbe Modification anzunehmen, denn die Lösungen sind farblos; und aus der alkoholischen Lösung scheidet sich durch Vermischen mit Wasser das gelbe Iodür aus; nur bei langsamem Krystallisiren schiessen sogleich die rothen Krystalle an).

Das Hydrargidiodür bildet mit andern Iodüren verschiedene Doppeliodüre, welche den entsprechenden Quecksilberdoppelchlorüren ganz ähnlich sind.

Gegen Ammoniak verhält es sich ähnlich wie das entsprechende Chlorür.

Hydrargidfluorür: HgF; Quecksilberfluorid. Wird beim Uebergiessen von Hydrargidoxür mit Hydriumfluorür als orangegelbes Pulver erhalten. Durch Wasser wird es in ein Oxyfluorür übergeführt. Mit wässrigem Hydriumfluorür giebt es eine lösliche Verbindung, aus welcher das Hydrargidfluorür in dunkelgelben Prismen anschiesst.

b. Quecksilber und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Hydrargooxür: $(Hg_2)_2O$; Quecksilberoxydul: [$Hg_2\,O$]. Wird als schwarzes Pulver durch Zersetzen eines Hydrargosalzes mittels Natriumhydrat erhalten. Es ist im hohen Grade unbeständig, und wird schon durch das Licht in Quecksilber und Hydrargidoxür zersetzt; dieselbe Zersetzung

erleidet das Oxür beim Erwärmen: $(Hg_2)_2O$ giebt Hg_2O u. 2 Hg. — Mit Hydriumsalzen behandelt liefert es die entsprechenden Hydrargosalze.

Hydrargidoxür: Hg_2O; Quecksilberoxyd: [*HgO*], *Hydrargyrum oxydatum rubrum* oder *Mercurius praecipitatus ruber*. Es entsteht, wenn Quecksilber bei Zutritt von Luft bis nahe zu seinem Siedepunkte erhitzt wird; im Grossen wird es fast stets durch Zersetzung des Quecksilbernitrats durch Hitze dargestellt. Ausserdem kann es aber auch durch Fällung irgend eines Hydrargidsalzes durch Natriumhydratlösung erhalten werden. — Je nach der Darstellung zeigt das Hydrargidoxür verschiedene physikalische Eigenschaften. Das durch Erhitzen des Quecksilbers an der Luft und durch Zersetzung des Nitrats erhaltene ist ein rothes krystallinisch körniges Pulver; das durch Fällung erhaltene tritt als gelber amorpher Niederschlag auf. — Das Quecksilberoxür färbt sich beim jedesmaligen Erhitzen dunkel, nimmt aber beim Erkalten wieder seine ursprüngliche Farbe an. In höherer Temperatur spaltet es sich in Quecksilber und Oxygen s. S. 77. Dieselbe Zersetzung erleidet es durch den Einfluss des Lichtes. An oxydirbare Stoffe giebt es sehr leicht Oxygen ab; manche organische Stoffe reduciren dasselbe schon in wässriger Lösung. In Wasser ist das Oxür in geringer Menge löslich; schmeckt herb metallisch und ist giftig. — Mit Hydriumsalzen behandelt liefert es die entsprechenden Hydrargidsalze. Die meisten dieser Salze sind ohne Zersetzung flüchtig, und sind sämmtlich energische Gifte.

In der Medicin findet das Oxür als inneres und äusseres Heilmittel Anwendung.

Wird Hydrargidchlorür mit wässrigem Ammoniak behandelt, so entsteht eine gelbe Verbindung, welche auf 2 Mgte. Hydrargidoxür 1 Mgt. Ammoniak und 1 Mgt. Wasser enthält, und deren Zusammensetzung daher durch die empirische Formel: $2\ Hg_2O + H_3N + H_2O$ ausgedrückt werden könnte. Ueber Schwefelsäure giebt diese Verbindung unter Braunwerden 1 Mgt. Wasser ab, so dass dem Rückstand die Formel: $2\ Hg_2O + H_3N$ entspräche. Wird dieser Rückstand bis auf 130° erhitzt, so geben 2 Mgte. desselben ohne weitere Farbenänderung noch 1 Mgt. Wasser ab, und der Zusammensetzung dieser Verbindung würde somit die Formel: $3\ Hg_2O + 2\ Hg_2 + 2\ H_2N$ entsprechen; denn $2\ (2\ Hg_2O + H_3N) = 3\ Hg_2O + 2\ Hg + 2\ H_2N - H_2O$.

Die gelbe Verbindung sowie der durch Entwässern braun gewordene Rückstand verhält sich in jeder Beziehung wie ein Oxür; so z. B. wird durch die gelbe Verbindung aus den Ammoniumsalzen wie durch Kalium- oder Natriumhydrat etc. Ammoniak entwickelt, und es entstehen salzähnliche Verbindungen. Ebenso liefert sowohl die gelbe als braune Verbindung mit Hydriumsalzen unter Wasserbildung die entsprechenden Salze, und aus diesen wird durch Kalium- oder Natriumhydrat die gelbe Verbindung wieder erhalten, ganz ähnlich wie z. B. aus Zinkchlorür Zinkhydrat. — Ferner vereinigt sich die gelbe Verbindung mit Carbondioxyd unter Wasserbildung zu einem Carbonat.

Wir bringen das eigenthümliche Verhalten dieser Verbindungen mit dem der übrigen Oxüre am besten in Einklang, wenn wir der braunen Verbindung eine dem Uranyloxür: $(U_2O)_2O$ ähnliche Formel geben: $3\ Hg_2O + 2\ Hg + 2\ H_2N = (((Hg_2)_2H_2,N)O)_2O$. Die 2 Mgte. Uran im Uranyl wären in diesem Oxür durch ein Hydrargoammonium vertreten, in welchem 2 Doppelmischungsgewichte Queck-

silber die Function von 2 Mgtn. Hydrium hätten. — Nach dieser Auffassung wäre dann der durch Entwässern über Schwefelsäure aus der gelben Verbindung erhaltene Rückstand als das Hydrat der Verbindung des Radicals: $(((Hg_2)_2H_2, N) O)$ zu betrachten und durch: $(((Hg_2)_2H_2, N) O) H, O$ zu bezeichnen; denn: $2 Hg_2O + H_3N = (((Hg_2)_2H_2, N) O) H, O$ und die gelbe Verbindung selbst wäre dieses Hydrat verbunden mit 1 Mgt. Wasser; denn $2 Hg_2O + H_3N + H_2O = (((Hg_2)_2H_2, N) O) H, O + H_2O$.

Das chemische Verhalten der gelben und braunen Verbindung ergiebt sich nach diesen Formeln auf folgende Weise: Die gelbe Verbindung, das gelbe Hydrat: $(((Hg_2)_2H_2N) O) H, O + H_2O$ giebt über Schwefelsäure ihr Wasser ab und geht in das braune Hydrat: $(((Hg_2)_2H_2, N) O) H, O$ über. Das braune Hydrat liefert, wie die meisten Hydrate, in höherer Temperatur Wasser und das entsprechende braune Oxür: $2 (((Hg_2)_2H_2, N) O) H, O$ geben H_2O u. $(((Hg_2)_2H_2, N) O)_2O$. Das Verhalten des gelben Hydrats zu Ammoniumsalzen, z. B. Ammoniumchlorür, ergiebt sich aus dem Schema: $(((Hg_2)_2H_2, N) O) H, O + H_2O$ u. $(H_4N)Cl$ giebt $2 H_2O$ u. H_3N u. $(((Hg_2)_2H_2, N) O) Cl$, sowie das Verhalten des Natriumhydrats zu dem so entstandenen Chlorür aus dem Schema: $(((Hg_2)_2H_2, N) O) Cl$ u. $Na H, O$ giebt $Na Cl$ u. $(((Hg_2)_2H_2, N) O) H, O$.

Man kennt bis jetzt folgende Verbindungen des Radicals: $(((Hg_2)_2H_2, N) O)$:

Gelbes Hydrat:	$(((Hg_2)_2H_2, N) O) H, O + H_2O$
Braunes Hydrat:	$(((Hg_2)_2H_2, N) O) H, O$
Oxür:	$(((Hg_2)_2H_2, N) O)_2 O$
Bromat:	$(((Hg_2)_2H_2, N) O)\ Br\ O_3$
Nitrat:	$(((Hg_2)_2H_2, N) O)\ N\ O_3$
Sulfat:	$(((Hg_2)_2H_2, N) O)_2 S\ O_4$
Carbonat:	$(((Hg_2)_2H_2, N) O)_2 C\ O_2$
(Oxalat:	$(((Hg_2)_2H_2, N) O)_2 (C_2) O_4$)

Durch Einwirkung einer Lösung von Hydrargidchlorür auf Quecksilberoxür sowie durch unvollkommene Fällung derselben durch Natriumcarbonat entstehen sogenannte Oxychloride, welche Chlor und Oxygen in den verschiedensten Verhältnissen, aber stets nach aequivalenten Mengen, enthalten. Vermischt man z. B. Sublimatlösung mit der Lösung von Natriumhydriumcarbonat, so scheiden sich gelbe Schuppen aus, welche auf 3 Mgte. Oxür 2 Mgte. Chlorür enthalten, deren Zusammensetzung durch die Formeln: $3 Hg_2O$, $2 Hg Cl$ oder $Hg_2 (O_{3/4} (Cl_2)_{1/4})$ bezeichnet werden könnte. Aehnliche Formeln lassen sich für die übrigen Oxychlorüre aufstellen.

Mit Schwefel.

Es existiren 2 Verbindungen von Quecksilber; sie sind die Analoga der beiden Oxygenverbindungen.

Hydrargosulfür: $(Hg_2)_2S$; Quecksilbersulfuret: $[Hg_2S]$. Es entsteht als schwarzer Niederschlag durch die Behandlung der Lösung irgend eines Hydrargosalzes mit einem Sulfhydrat. Es ist ein schwarzes Pulver, welches sich schon beim geringen Erhitzen in Quecksilber und Hydrargidsulfür umsetzt.

Hydrargidsulfür: Hg_2S; Quecksilbersulfuret, Einfachschwefel-Quecksilber: [*Hg S*], Zinnober. Dieses Sulfür kommt in der Natur als Zinnober vor und ist, wie oben schon erwähnt, das wichtigste Quecksilbererz. — Künstlich erhält man es, je nach der Methode seiner

Darstellung, als amorphes schwarzes Pulver, als krystallinisch feurig rothes Pulver oder als rothes fasrig krystallinisches Sublimat.

1) Als amorphes schwarzes Pulver erhält man es durch Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel in dem erforderlichen Verhältniss. Die Vereinigung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. — Wird Quecksilber mit ungefähr $\frac{1}{6}$ seines Gewichts Schwefel innig gemengt und hierauf gelinde erhitzt, so geht die Vereinigung unter schwacher Explosion vor sich.

Behandelt man die wässrige Lösung irgend eines Hydrargidsalzes mit Hydriumsulfür oder irgend einem andern löslichen Sulfür (Sulfhydrat), so entsteht neben dem entsprechenden Salz ein sammtschwarzer Niederschlag von Hydrargidsulfür: 2 Hg Cl u. H_2S giebt 2 H Cl u. Hg_2S.

2) Als krystallinisch feurigrothes Pulver wird das Sulfür durch Digeriren des schwarzen Sulfürs in einer Lösung von Kalium- oder Natriumsulfhydrat erhalten; oder man reibt Quecksilber mit überschüssigem Schwefel zusammen und fügt darauf eine Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat zu. Es bildet sich auch hier zunächst schwarzes Sulfür, welches dann durch die längere Berührung mit den entstandenen Sulfhydraten in die krystallinische Modification übergeht. — (Auf diese Weise wird der schönste künstliche Zinnober erhalten).

3) Im krystallinisch fasrigen Zustand erhält man das Hydrargidsulfür durch Sublimation des amorphen Sulfürs. — Man stellt auch hier zuerst durch Mengen von Schwefel und Quecksilber und gelindes Erhitzen schwarzes Sulfür dar und unterwirft dieses dann in gusseisernen Gefässen, welche mit thönernen Vorlagen, Helmen, versehen sind, der Sublimation. In den thönernen Helmen condensirt sich das Gas zu einer braunrothen faserigen Masse, welche durch Reiben ein lebhaft rothes Pulver liefert. (Nach dieser Methode wird der meiste im Handel vorkommende Zinnober dargestellt).

Eigenschaften. Das schwarze amorphe Sulfür geht, wie bemerkt, durch Sublimiren sowie durch Digeriren mit löslichen Sulfhydraten in die rothe krystallinische Modification über. — Das natürlich vorkommende Sulfür, der natürliche Zinnober, tritt meist in derben braunrothen Massen auf, er findet sich aber auch in ausgezeichneten rubinrothen durchscheinenden Krystallen des hexagonalen Systems. — In dieser Form wird er zuweilen auch künstlich bei der Sublimation des amorphen Sulfürs erhalten.

Beim jedesmaligen Erwärmen wird das rothe Sulfür braun, in stärkerer Hitze schwarz, nimmt aber beim darauf folgenden Erkalten wieder seine ursprünglich rothe Farbe an. (Aehnlich verhält sich, wie wir sahen, das Hydrargidoxür).

Das Hydrargidsulfür ist schon bei anfangender Rothgluth flüchtig. Die Dichte des Gases wurde durch den Versuch als 86 (auf Luft = 1 bezogen als 5,95) gefunden. Wenn nun die Dichte des Gases wirklich 86 Gewichtstheilen entspräche, so wären in demselben die 2 Vole. Quecksilbergas und das 1 Vol. Schwefelgas unserem Condensationsgesetz zuwider ohne Condensation vereinigt; denn $\frac{2\,Hg + S}{3} = \frac{200 + 32}{3} = 77,3$. Diese Zahl wäre als die theoretische Dichte zu betrachten, und 1 Mischungsgewicht: $Hg_2S = 232$ entspräche nicht

2 Volumen, wie es die Regel verlangt, sondern 3 Volumen des Gases. Allein die Differenz zwischen der gefundenen Dichte und der berechneten ist so gross, dass schon hieraus hervorgeht, dass diese Abweichung vom Condensationsgesetz in diesem Falle durch andere Umstände bedingt sein möchte. Nehmen wir an, dass sich das Hydrargidsulfür bei seiner Verflüchtigung wie das Hydrargidoxür in Quecksilbergas und Schwefelgas spalte, wobei dem Schwefelgas nicht die in sehr hoher Temperatur gefundene Dichte 32, sondern die nahe seinem Condensationspunkt entsprechende Dichte 96 zukomme (vergleiche Seite 133) und also einem Mgt. Schwefel $\frac{1}{3}$ Volum entspricht, so ergiebt sich die Dichte des Gasgemenges aus der Rechnung als nahezu mit der gefundenen übereinstimmend; denn 2 Mgte. Quecksilber = 2 Volum = 200 und 1 Mgte. Schwefel = $\frac{1}{3}$ Volum = 32 würden $2\frac{1}{3}$ Volum des Gasgemenges, entsprechend = 232 Gewichtstheilen, geben. Wenn aber $2\frac{1}{3}$ Vol. des Gasgemenges 232 Gewichtstheilen entspricht, so entspricht 1 Volum des Gasgemenges $\frac{323}{2\frac{1}{3}} = \frac{323 \cdot 3}{7} = 90$ Gewichtstheilen, und diese Zahl stimmt mit der gefundenen Dichte 86 so nahe überein, dass die Abweichung auf Rechnung der Versuchsfehler geschrieben werden könnte. — Der Umstand, dass bei dem Verflüchtigen des Hydrargidsulfürs nicht wie beim Hydrargidoxür die Bestandtheile im isolirten Zustand auftreten, möchte darin seine Erklärung finden, dass dem Schwefelgas und Quecksilbergas nahezu die gleiche Condensationstemperatur zukommt, also nicht wie bei der Zersetzung des Hydrargidoxürs, sich der eine Bestandtheil weit früher condensirt als der andere. (Uebrigens mag hier bemerkt werden, dass auch bei der Zersetzung des Hydrargidoxürs durch Hitze in den kältern Theilen des Apparats wieder eine beginnende Bildung von Hydrargidoxür zu bemerken ist).

Wird Hydrargidsulfür an der Luft erhitzt, so bildet sich unter Entwicklung von blauem Licht Schwefeldioxyd- und Quecksilbergas. — Gegen Hydriumsalze verhält sich das Hydrargidsulfür in hohem Grade indifferent. Selbst Hydriumnitrat wirkt nur dann oxydirend, wenn es ganz concentrirt ist und zugleich erhitzt wird: von einer verdünnten Lösung wird es selbst beim Erwärmen kaum angegriffen, so dass dieses Verhalten in der Analyse zur Unterscheidung des schwarzen Hydrargidsulfürs von den übrigen Sulfüren dient, und dadurch zugleich eine Trennung desselben von andern ihm beigemengten Sulfüren bewirkt werden kann.

Durch Digeriren mit Königswasser wird es in Hydrargidchlorür: Hg Cl übergeführt.

Wird das Hydrargidsulfür mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfhydrat behandelt, so entsteht eine in Wasser lösliche Verbindung, welche beim Eindampfen der Lösung zu einer aus feinen farblosen Nadeln bestehenden Masse erstarrt, deren Zusammensetzung am besten durch die Formel: $K_2(Hg_2)S_3 + 5H_2O$ ausgedrückt wird, so dass also die Verbindung mit den Sulfocarbonaten vergleichbar wäre. Durch Wasser werden die Krystalle unter Abscheidung von Hydrargidsulfür und Bildung von Kaliumsulfhydrat zersetzt.

Das rothe Hydrargidsulfür ist eine der geschätztesten Malerfarben. — Früher wurde das Sulfür unter dem Namen *Cinnabaris facticia* als inneres

Heilmittel angewendet. Es kann jedoch, da es in allen thierischen Menstruis vollkommen unlöslich ist, auf den Organismus nicht den geringsten Einfluss haben, und kann nur mechanische Beschwerden erzeugen.

Wird in eine Lösung von Hydrargidchlorür keine zur völligen Umsetzung nöthige Menge Hydriumsulfür eingeleitet, so scheidet sich ein gelber, rother oder braunrother Niederschlag aus, der aus den Oxychlorüren analogen Sulfochlorüren besteht: z. B. Hg_2S, Hg Cl oder $Hg_2(S_{2/3}(Cl_2)_{1/3})$. Bei Zugabe von mehr Hydriumsulfür wird der Niederschlag schwarz, indem das Chlor vollständig durch Schwefel ersetzt wird und neben Hydriumchlorür schwarzes Hydrargidchlorür resultirt.

Quecksilberselenür: Hg_2Se. Kommt in Begleitung von Schwefelquecksilber und Schwefelblei in der Natur als grosse mineralogische Seltenheit vor. — Künstlich kann es auf dieselbe Weise wie das Sulfür erhalten werden. Das Hydrargidselenür ist in sofern von Interesse, als es das geeignetste Material zur Bestimmung des Mischungsgewichts des Selens ist. Eine abgewogene Menge Hydrargidselenür wurde in einem Strome von Hydrium reducirt und im Mittel von mehreren Versuchen gefunden, dass in demselben 71,732 Proc. Quecksilber und folglich 28,68 Proc. Selen enthalten sind. Hieraus berechnet sich nun bei der Annahme von: Hg_2Se als Formel des Selenürs das Mischungsgewicht des Selens als: $\frac{28,268}{71,732} . 200 = 78,8$, wofür wir jedoch geradeauf 79 setzen.

b. Quecksilber und die elektronegativen Diode.

Trihydrargidnitrür: Hg_3N; Stickstoffquecksilber. Es wird als braunes amorphes Pulver durch Behandeln von gelbem Hydrargidoxür mit Ammoniak bei 100° erhalten. Es explodirt leicht durch Erhitzen und Schlag. — Hydriumnitrat giebt damit Ammoniumnitrat und Hydrargidnitrat. — Hydriumchlorür giebt Ammoniumchlorür und Hydrargidchlorür.

Trihydrargidphosphür: Hg_3P. Es wird durch Behandeln von Hydrargidchlorür mit Hydriumphosphür, oder dadurch, dass man in eine wässrige Lösung von Hydrargidnitrat etc. Hydriumphosphür einleitet, als schwarzes oder schwarzbraunes Pulver erhalten.

Ueber das Verhalten des Arsens und Antimons zu Quecksilber ist sehr wenig bekannt.

a. Monodiodsalze.

Hydrargochlorat: $(Hg_2)ClO_3$; chlorsaures Quecksilberoxydul: [Hg_2O, ClO_5]. Es ist durch Behandeln von Hydrargooxür mit Hydriumchlorat und Concentriren der Lösung in grossen leicht löslichen Krystallen zu erhalten. — Das Hydrargidchlorat ist nicht bekannt.

Hydrargobromat: $(Hg_2)BrO_3$. Weisse Blättchen, durch Wasser zersetzbar. Hydrargidbromat: $HgBrO_3 + H_2O$. In Wasser sehr schwer löslich. — Die Iodate sind den vorigen Salzen ganz ähnlich.

b. Didiodsalze.

Hydrargosulfat: $(Hg_2)_2 S O_4$; schwefelsaures Quecksilberoxydul: $[Hg_2 O, S O_3]$. Wird entweder durch Behandeln von überschüssigem Quecksilber mit erhitztem Hydriumsulfat oder durch Fällen eines Hydrargosalzes mittels Hydriumsulfat erhalten. — In Wasser sehr schwer löslich. Beim Erhitzen schmilzt es, in höherer Hitze ohne Zersetzung sublimirbar.

Hydrargidsulfat: $Hg_2 S O_4$; neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd: $[Hg\ O, S\ O_3]$. Wird als weisse Salzmasse durch Behandeln von Quecksilber mit überschüssigem Hydriumsulfat in der Siedehitze erhalten: 2 Hg u. 2 $H_2 S O_4$ giebt 2 $H_2 O$ u. $S O_2$ u. $Hg_2 S O_4$. — In hoher Hitze wird das Salz zersetzt; es entweicht Quecksilber, Oxygen, Schwefeldioxyd, nebst einer geringen Menge von Hydrargosulfat. — Mit Natriumchlorür gemengt und erhitzt entsteht Natriumsulfat und ein Sublimat von Hydrargidchlorür (Siehe Sublimat). Ebenso setzt es sich mit Hydriumchlorür in Hydriumsulfat und Hydrargidchlorür um etc.

Mit Wasser in Berührung wird das Sulfat zersetzt; es entsteht Hydriumsulfat und ein citronengelbes in Wasser unlösliches Pulver, dessen Zusammensetzung durch die Formeln: $Hg_6 S O_6$ oder $Hg_2 S O_4 + 2\ Hg_2 O$ gegeben werden kann. Seine atomistische Formel ist: $[3\ Hg\ O, S\ O_3]$, wonach es drittelsaures Salz genannt wird. — Dieser Körper entsteht direct als gelber Niederschlag, wenn die Lösung von Hydrargidnitrat mit Natriumsulfat versetzt wird. Es führt auch den Namen *Turpethum minerale* oder Mineralturpeth.

Hydrargidsulfite. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Hydrargidnitrat mit einer wässrigen Lösung von Kalium- oder Natriumsulfit, so entstehen käsige schwere weisse Niederschläge, deren Zusammensetzung zwischen $Hg_2 S O_3$ und $Hg_4 S O_4$ schwankt, je nachdem das Nitrat mehr $HgN O_3$ oder $Hg_4 N_2 O_7$ enthielt. — Das normale Hydrargidsulfit: $Hg_2 S O_3$ ist in hohem Grade unbeständig, etwas beständiger ist das Sulfit der Formel: $Hg_4 S O_4$ oder $Hg_2 S O_3 + Hg_2 O$, nach welcher letztern Formel wir es das basische Sulfit nennen. — Vergleichen wir die Formel des basischen Hydrargidsulfats: $(Hg_2)_2 S O_4$, so stellt sich heraus, dass, wenn nichts als die Gewichtsverhältnisse der Bestandtheile derselben betrachtet werden, die beiden Salze eine gleiche Zusammensetzung haben. Wir stossen in diesen beiden Verbindungnn auf das erste Beispiel von isomeren Körpern. Denken wir uns dieselben aus der Einwirkung von Hydriumsulfat und Hydriumsulfit auf die entsprechenden Oxüre hervorgegangen, so ergiebt sich ihre Entstehung aus den beiden Schematen: $(Hg_2)_2 O$ u. $H_2 S O_4$ giebt $H_2 O$ und $(Hg_2)_2 S O_4$ und 2 $Hg_2 O$ u. $H_2 S O_3$ giebt $H_2 O$ u. $Hg_4 S O_4$. — Um die verschiedenen Eigenschaften dieser Verbindungen erklären zu können, müssen wir annehmen, dass in ihnen die Bestandtheile derselben mit verschiedenen imponderabilen Eigenschaften enthalten sind. Brächte man das Hydrargosulfat mit Natriumhydrat in Wechselwirkung, so würde daraus Hydriumoxür, Hydrargooxür und Natriumsulfat resultiren: $(Hg_2)_2 S O_4$ u. 2 Na H, O gäbe $H_2 O$ u. $(Hg_2)_2 O$ u. $Na_2 S O_4$; liesse man dagegen auf das basische

Hydrargidsulfit: Hg_4SO_4 oder $Hg_2SO_3 + Hg_2O$, Natriumhydrat einwirken, so würde daraus Hydriumoxür, Natriumsulfit und Hydrargidoxür hervorgehen: Hg_4SO_4 u. $2\,NaH, O$ gäbe H_2O u. Na_2SO_3 u. $2\,Hg_2O$. — Vergleiche in Betreff der Isomerie Einleitung Seite 8.

Hydrargocarbonat: $(Hg_2)_2CO_3$. Es wird als hellgelber Niederschlag erhalten, wenn in eine Lösung von Natrium-Hydriumcarbonat Hydrargonitrat getröpfelt wird. Wird zu dem Nitrat das Natriumcarbonat gefügt, so entsteht ein brauner Niederschlag, bestehend aus einem sehr basischen Carbonat.

Hydrargidcarbonat. Als normales Salz nicht bekannt. Wird Hydrargidnitratlösung in Natriumcarbonat getröpfelt, so entsteht ein brauner Niederschlag eines basischen Carbonats, welchem die Formel: $Hg_2CO_3 + 3\,HgO$ entsprechen möchte.

c. Tridiodsalze.

Hydrargonitrat: $(Hg_2)NO_3$; neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul: $[Hg_2O, NO_5]$. Behandelt man Quecksilber mit Hydriumnitrat, wobei aber ersteres im Ueberschuss vorhanden ist, so schiessen aus der concentrirten Lösung des dadurch entstandenen Nitrats rhombische Tafeln an, welchen die Formel: $(Hg_2)NO_3 + H_2O$ entspricht. Die atomistische Formel dieses Salzes ist: $[Hg_2O, NO_5 + 2\,HO]$.

In wenig Wasser sind diese Krystalle ohne Zersetzung zu erleiden löslich. Fügt man aber mehr Wasser zu, so macht dieses seinen Chemismus geltend; es bildet sich Hydriumnitrat und ein gelber amorpher in Wasser unlöslicher Körper, welchem die Formel: $(Hg_2)_4N_2O_7 + H_2O$ entspricht. Wir werden weiter unten auf diese Verbindung zurückkommen.

Werden die Krystalle des Hydrargonitrats in wenig Wasser vertheilt und damit bis zum Sieden erhitzt, so schiessen aus der filtrirten Lösung beim Erkalten grosse glänzende Prismen von Dihydrargo-Hydriumnitrat: $(Hg_2)_2H, NO_4$ an. Dieses Salz kann als ein triodiges Nitrat betrachtet werden, und wäre das Analogon des Dinatrium-Hydriumphosphats: Na_2H, PO_4. — Seine atomistische Formel ist: $[2\,Hg_2O, NO_5 + HO]$; es wird darnach bei Vernachlässigung des in ihm enthaltenen Atoms Wasser halbsaures oder zweibasisches salpetersaures Quecksilberoxydul genannt.

Vergleichen wir die Formel dieses Salzes: $(Hg_2)_2H, NO_4$ mit der Formel des durch Behandlung der Krystalle von Hydrargonitrat erhaltenen gelben amorphen Körpers: $(Hg_2)_4N_2O_7 + H_2O$, so zeigt sich, dass auch diese Verbindungen, wie das Hydrargosulfat und das basische Hydrargidsulfit, ihre Bestandtheile nach demselben Gewichtsverhältniss enthalten; also isomer sind; und es möge hier einstweilen bemerkt sein, dass man solche isomere Verbindungen, in welchen nach der Formel die Anzahl der Mischungsgewichte der einzelnen Bestandtheile der einen Verbindung ein Multiplum der Anzahl der gleichnamigen Bestandtheile der andern Verbindung ist, polymer nennt.

Polymerismus. Der Polymerismus ist demnach ein specieller Fall des Isomerismus und hat bloss dann Sinn, wenn nicht allein das Gewichtsverhältniss der Bestand-

theile, sondern zugleich die Formeln der betreffenden Verbindungen mit einander verglichen werden: $(Hg_2)_4 N_2 O_7 + H_2O \doteq 2\,(Hg_2)_2 H, N\,O_4$.

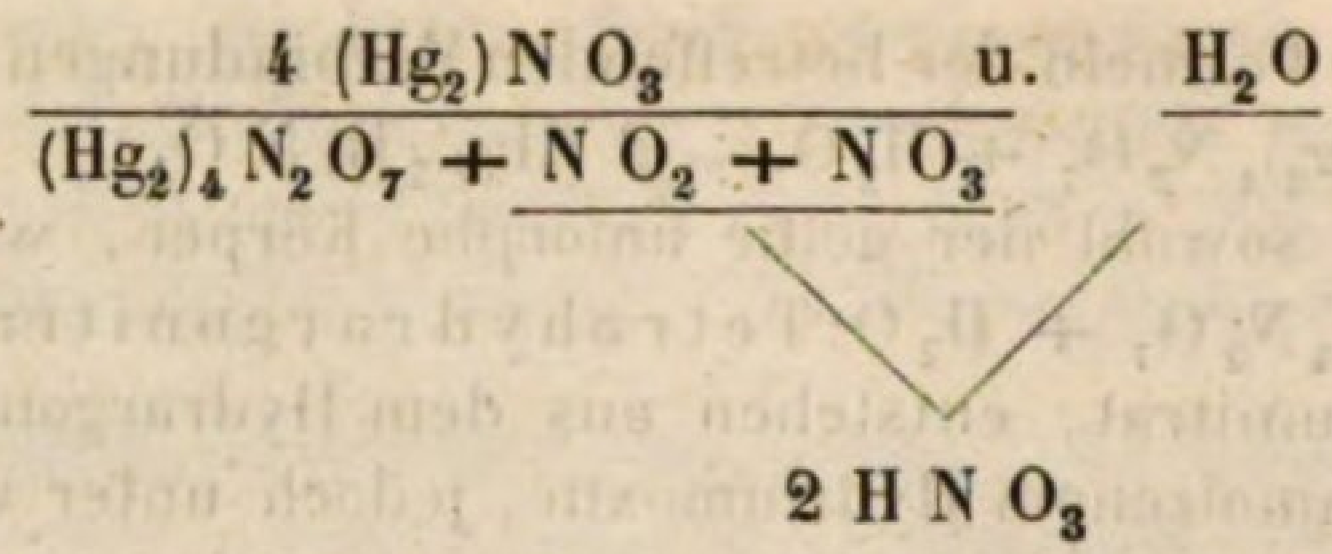
Beide Verbindungen, sowohl der gelbe amorphe Körper, welchen wir nach seiner Formel: $(Hg_2)_4 N_2 O_7 + H_2O$ Tetrahydrargonitrat nennen, als das Dihydrargo-Hydriumnitrat, entstehen aus dem Hydrargonitrat durch Wechselwirkung mit geschmolzenem Hydriumoxür, jedoch unter verschiedenen Bedingungen, d. h. bei verschiedener Temperatur und bei verschiedenen Massenverhältnissen. — Zur Erklärung des Auftretens der einen oder andern Verbindung möge folgende Betrachtung dienen. Lässt man z. B. mit Bleinitrat Hydriumoxür in Berührung treten, so findet keine chemische Reaction statt, denn das Hydrium ist nur um wenig elektropositiver als das Blei, und die Bleiverbindungen sind in Betreff ihres Aggregatzustandes viel weniger leicht veränderlich, als die Verbindungen des Hydriums, (weniger leicht löslich, weniger leicht flüchtig), so dass hierdurch die stärkere elektropositive Eigenschaft des Hydriums gleichsam überwogen wird. Liesse man dagegen mit 1 Mgt. Bleinitrat 1 Mgt. Natriumhydrat in Wechselwirkung treten, so würden sich beide Körper geradeauf in Natriumnitrat und Bleihydrat umsetzen und würde man auf 2 Mgte. Bleinitrat 1 Mgt. Natriumhydrat einwirken lassen, so würde sich Natriumnitrat und Diblei-Hydriumnitrat bilden. — Nun verhält sich aber das Hydrium gegen das Quecksilber bedeutend elektropositiver als gegen Blei, und eben so steht das Hydrium und dessen Verbindungen dem Quecksilber und seinen Verbindungen in Betreff des Aggregatzustandes bedeutend näher als dem Blei, so dass hierdurch die Möglichkeit gegeben ist, dass sich das Hydriumoxür gegen Hydrargonitrat ähnlich verhalte, wie das Natriumhydrat gegen Bleinitrat oder Hydrargonitrat.*

Tetrahydrargonitrat.

Würde man auf Hydrargonitrat Natriumhydrat einwirken lassen, wobei auf 1 Mischungsgewicht des erstern 1 Mgt. des letztern käme, so würde durch das Natrium dem Nitrat sämmtliches Nitrogentrioxyd: $(N\,O_3)$ entzogen, so dass neben Natriumnitrat nur Hydrargooxür und Hydriumoxür entstände: $2\,(Hg_2)\,N\,O_3$ u. $2\,Na\,H\,O$ gäbe $2\,Na\,N\,O_3$ u. H_2O u. $(Hg_2)_2O$.

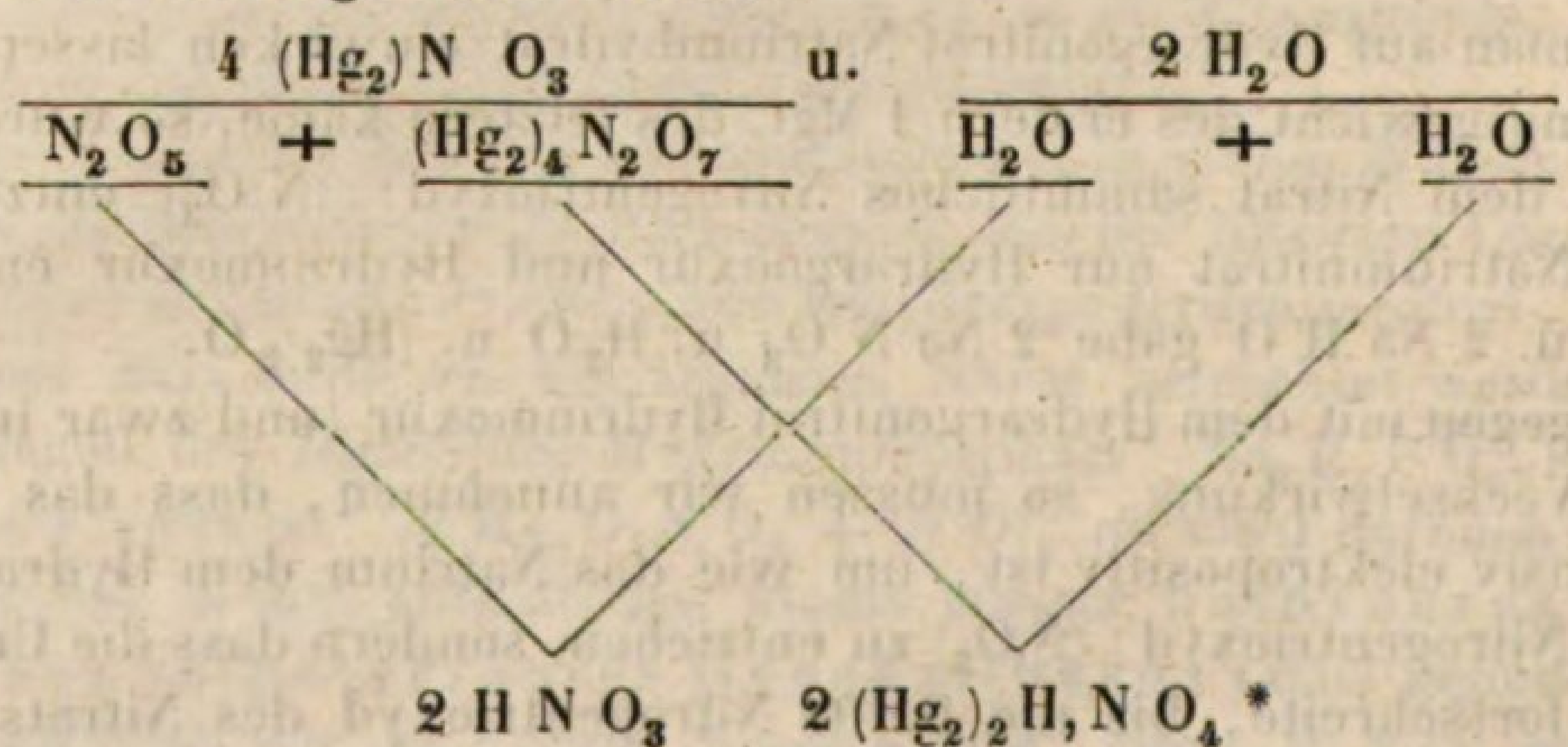
Tritt dagegen mit dem Hydrargonitrat Hydriumoxür (und zwar im Ueberschuss) in Wechselwirkung, so müssen wir annehmen, dass das Hydrium nicht so intensiv elektropositiv ist, um wie das Natrium dem Hydrargonitrat sämmtliches Nitrogentrioxyd: $(N\,O_3)$ zu entziehen, sondern dass die Umsetzung nur so weit fortschreite, bis die Hälfte Nitrogentrioxyd des Nitrats zur Bildung von Hydriumnitrat verwendet worden ist. Da aber das Hydrium im Hydriumoxür schon mit Oxygen verbunden ist, so bleibt die entsprechende Menge Oxygen eines Antheils des Trioxyd mit dem Rest des Nitrats verbunden. Die Reaction würde sich demnach durch folgendes Schema veranschaulichen lassen:

* Wir finden eben in der grossen Verschiedenheit der Hydriumverbindungen von den Bleiverbindungen in Betreff des Aggregatzustandes mit den Grund, dass das elektropositivere Verhalten des Hydriums nicht allein ausreichend ist, dass z. B. bei der Berührung von Hydriumoxür und Bleinitrat Umsetzung in Hydriumnitrat und Bleinitrat statt finde. Vergleiche oben Seite 172 bis 176.



und es würden also aus 4 Mgtn. Hydrargonitrat und 1 Mgt. Hydriumoxür 2 Mgte. Hydriumnitrat und 1 Mgt. Tetrahydrargonitrat: $(Hg_2)_4N_2O_7$ entstehen. Dieses letztere tritt aber nicht als solches auf, sondern wir müssen in ihm unter den obwaltenden Umständen solche elektrische Spannungen, solche Cohäsionsverhältnisse annehmen, dass es sich mit 1 Mgt. des im Ueberschuss vorhandenen geschmolzenen Hydriumoxürs zu: $(Hg_2)_4N_2O_7 + H_2O$ vereinigt, welche letztere Formel wir jedoch auch in: $H_2(Hg_2)_4N_2O_8$ umschreiben können. (Vergleiche oben das Seite 164 über das Verhalten der Salze zum Wasser im Allgemeinen Gesagte).

Um nun das Auftreten des triodigen Nitrats, unseres Dihydrargo-Hydriumnitrats: $(Hg_2)_2H, NO_3$ beim Erhitzen des in wenig geschmolzenem Hydriumoxür vertheilten krystallisirten Hydrargonitrats zu erklären, mag daran erinnert werden, dass wenn man Tetranatriumphosphat mit Hydriumoxür erhitzt, dasselbe in Dinatrium-Hydriumphosphat übergeht: $Na_4P_2O_7$ u. H_2O giebt $2\,Na_2H, PO_4$. Nehmen wir an, dass ein ähnlicher Vorgang beim Erhitzen des Hydrargonitrats mit Hydriumoxür statt findet, indem sich das durch den Einfluss des Hydriumoxürs zunächst bildende Tetrahydrargonitrat mit 1 Mgt. des erhitzten Hydriumoxürs vereinigte, so ergäbe sich die Bildung des Dihydrargonitrats aus folgendem Schema:



Ginge die Bildung des Tetrahydrargonitrats und Dihydrargo-Hydriumnitrats genau nach den angegebenen Schematen vor sich, so müsste in beiden Fällen in der Lösung Hydriumnitrat enthalten sein. Diess ist jedoch nicht wohl anzunehmen, und es ist im Gegentheil wahrscheinlicher, dass z. B. die

* Dass sich beim Erhitzen des in Wasser vertheilten Hydrargonitrats zunächst Tetrahydrargonitrat bilde, ist nicht festgestellt; da aber in der Angabe über die Entstehung des Dihydrargo-Hydriumnitrats gesagt ist, die Krystalle des Salzes schiessen aus der filtrirten Lösung an, so ist wahrscheinlich, dass sich neben dem löslichen Nitrat auch ein unlösliches gebildet hat, welches, wenn es nicht wirklich unser Tetrahydrargonitrat wäre, doch höchst wahrscheinlich eine ähnliche Zusammensetzung haben würde.

Bildung des Dihydrargo-Hydriumnitrats ungefähr nach folgendem Schema vor sich geht: 3 $(Hg_2)NO_3$ u. 2 H_2O geben $(Hg_2)_2H, NO_4$ u. $(Hg_2)H_3, N_2O_7$, so dass statt Hydriumnitrat, wie dieses Schema zeigt, ein Tetranitrat, welches neben 1 Doppelmischungsgewicht Quecksilber 3 Mgte. Hydrium enthält, also Hydrargo-Trihydriumnitrat: $(Hg_2)H_3N_2O_7$ oder ein ähnliches Salz in Lösung wäre. — (Die Untersuchungen sind noch nicht zu dem Punkte gediehen, dass sich über diese complicirten und interessanten Reactionen etwas mit völliger Sicherheit sagen liesse).

Die atomistische Formel des Hydrargonitrats ist: [$Hg_2O, NO_5 + 2HO$], es wird danach salpetersaures Quecksilberoxydul genannt. — Die atomistische Formel sowohl unseres Dihydrargo-Hydriumnitrats: $(Hg_2)_2H, NO_4$ als unseres Tetrahydrargonitrats: $(Hg_2)_4N_2O_7 + H_2O$ ist: [$2Hg_2O, NO_5 + HO$]. Man betrachtet danach beide Salze als zweibasisches oder halbsaures salpetersaures Quecksilberoxydul und begnügt sich zu sagen, sie seien verschiedene Modificationen.

Wird Quecksilber mit einer verdünnten warmen Lösung von Hydriumnitrat behandelt, so schiessen in der dadurch erhaltenen concentrirten Lösung beim Erkalten dünne prismatische Krystalle an, welche auf 3 Doppelmischungsgewichte Quecksilber 1 Mgt. Hydrium 2 Mgte. Nitrogen und 7 Mgte. Oxygen enthalten. Wir betrachten daher dieses Salz als ein tetrodiges Nitrat der Formel: $(Hg_2)_3H, N_2O_7$ und nennen es Trihydrargo-Hydriumnitrat. Trihydrargo-Hydriumnitrat.
Es ist in seiner Zusammensetzung das Analogon des Trinatrium-Hydriumphosphats: Na_3H, P_2O_7. — Seine atomistische Formel ist: [$3Hg_2O, 2NO_5 + HO$] und der danach gebildete Name zweidrittelsalpetersaures Quecksilberoxydul.

Sämmtliche bis jetzt besprochenen Hydrargonitrate gehen, wenn man sie längere Zeit mit der Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden haben, d. h. mit ihrer Mutterlauge in Berührung stehen lässt, in das Dihydrargo-Hydriumnitrat über. — (Es mag hier daran erinnert sein, dass auch das Dinatrium-Hydriumphosphat unter den Natriumphosphaten das gewöhnlichste ist).

Wird die Lösung des Hydrargonitrats mit Ammoniak versetzt, so entsteht nicht wie beim Versetzen mit Natriumhydrat ein Niederschlag von Hydrargooxür, sondern es scheidet sich ein schwarzer amorpher Körper aus, dessen Zusammensetzung am einfachsten durch die Formel: $(Hg_2)_2((Hg_2)H_3N)_2, N_2O_7$ gegeben sein möchte. — Der Körper findet zuweilen als Heilmittel Anwendung und führt als solches den Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni*.

Hydrargidnitrat: $HgNO_3$; salpetersaures Quecksilberoxyd: [HgO, NO_5]. Wird Quecksilber mit überschüssigem Hydriumnitrat erhitzt, und die dadurch erhaltene Lösung zur Syrupconsistenz eingedampft, so schiessen bei — 15° klare rhombische Tafeln an, welchen die Formel: $HgNO_3 + 4H_2O$ entspricht. (Atomistische Formel: [$HgO, NO_5 + 8HO$]). Die Krystalle schmelzen bei gewöhnlicher Temperatur und aus der farblosen Flüssigkeit lagern sich nach und nach kurze Nadeln ab, deren Zusammensetzung durch die Formel: $Hg_4N_2O_7 + H_2O$ gegeben ist. Nach dieser For-

mel könnten die Krystalle als Tetrahydrargidnitrat mit 1 Mgt. Krystallwasser betrachtet werden. Man hat diesem Salze die atomistische Formel: [$2\ Hg\ O, N\ O_5 + 2\ H\ O$] gegeben.

Wird Quecksilber mit überschüssigem Hydriumnitrat behandelt, bei gelinder Wärme zur Syrupconsistenz eingedampft und dieser Rückstand über Schwefelsäure gestellt, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, welchen die atomistische Formel: [$2\ (Hg\ O\ N\ O_5) + H\ O$] gegeben wurde: Die Krystalle sind sehr zerfliesslich, sehr leicht zersetzbar und deshalb nur schwierig rein zu erhalten, aus diesem Grunde möchte es auch am gerathensten sein, den Krystallen einfach die Formel: $Hg\ N\ O_3$ beizulegen. — Die Zusammensetzung der Mutterlauge, aus welchen sich die Krystalle abgeschieden haben, entspricht der Formel: $Hg\ N\ O_3 + H_2O$. Die syrupartige Flüssigkeit kann daher nach ihrer Zusammensetzung entweder als geschmolzenes Hydrargidnitrat mit 1 Mgt. Wasser, oder was mehr für sich haben möchte, als Hydrargid-Dihydriumnitrat: $Hg\ H_2, N\ O_4$ betrachtet werden.

Behandelt man überschüssiges Hydrargidoxür mit Hydriumnitrat oder mit der Lösung des vorigen Salzes, so schiesst aus der concentrirten Lösung Dihydrargid-Hydriumnitrat: $Hg_2H, N\ O_4$ in nadelförmigen Krystallen an.

Sämmtliche bis jetzt besprochenen Hydrargidnitrate werden durch den Einfluss von mehr Wasser zersetzt; indem neben Hydriumnitrat oder wahrscheinlicher neben einem Hydrargid-Hydriumnitrat ein weisses pulveriges Salz auftritt, dem am besten die Formel: $Hg_3N\ O_3 + \frac{1}{2}\ H_2O$ (?) entsprechen möchte und das demnach als Trihydrargidnitrat zu betrachten wäre. Man hat dieser Verbindung die atomistische Formel: [$3\ Hg\ O, N\ O_5 + H\ O$] gegeben unb nennt sie danach dritttelsaures salpetersaures Quecksilberoxyd. Wird das Trihydrargidnitrat mit noch mehr Wasser behandelt, so färbt es sich röthlich und endlich bleibt nur Hydrargidoxür zurück: $2\ Hg_3N\ O_4$ u. H_2O geben $2\ H\ N\ O_3$ u. $3\ Hg_2O$. Dieses Verhalten zeigt deutlich, dass der Chemismus des Hydriumoxürs nahezu dem des Hydrargidoxürs gleich ist, da schon die Massenwirkung des erstern allein ausreichend ist, um die Umsetzung in Hydriumnitrat und Hydrargidoxür zu bewirken.

Wir finden überhaupt in dem nahezu gleichen Chemismus des Hydriumoxürs einerseits und des Hydrargooxürs und Hydrargidoxürs, andererseits einstweilen die Erklärung für das Auftreten der verschiedenen Hydrargo- und Hydrargidnitrate durch den Einfluss des Wassers auf das Monohydrargo- und Monohydrargidnitrat.

Hydrargidammonverbindungen. Wird eine verdünnte, nicht zu viel Hydriumnitrat enthaltende Lösung eines Hydrargidnitrats mit wässrigem Ammoniak versetzt, so entsteht ein weisser amorpher Niederschlag, der nach seiner Formel als Dihydrargid-Hydrargidammonnitrat: $Hg_2\ (Hg\ H_3N)\ N\ O_4$ betrachtet werden kann. Man hat dem Niederschlag die atomistischen Formeln: [$3\ Hg\ O, N\ O_3 + H_3N$] und [$(H_3Hg)\ N\ O, N\ O_5 + 2\ Hg\ O$] gegeben. — Durch Waschen mit Wasser wird diese Verbindung verändert und zeigt dann ein dichtes körniges Aussehen und ihre Zusammensetzung kann durch die Formel: $Hg_2\ (Hg_2H_2, N)\ N\ O_4$ gegeben werden, wonach die Verbindung als

Dihydrargid-Dihydrargidammonnitrat betrachtet werden könnte. Man hat der Verbindung die atomistischen Formeln: [$3\ Hg\ O, Hg\ H_2 N + N O_5$] und [$(H_2 Hg_2) N\ O, N\ O_5 + 2\ Hg\ O$] beigelegt.

Wird das Dihydrargid-Hydrargidammonnitrat: $Hg_2 (Hg H_3 N) N\ O_4$ mit einem Ueberschuss von wässrigem Ammoniak unter Zugabe von Ammoniumnitrat gekocht, so scheiden sich aus der Flüssigkeit beim Verdunsten und Erkalten blassgelbe krystallinische Platten aus, deren Zusammensetzung durch die Formel: $Hg_3 (Hg\ H_3 N) N_2 O_7$ gegeben werden kann, und die sich demnach als ein Tetranitrat betrachten lassen, in welchem 1 Mgt. Quecksilber durch Hydrargidammonium vertreten wäre und man könnte deshalb dieses Salz Trihydrargid-Hydrargidammonnitrat nennen. Man giebt der Verbindung die atomistischen Formeln: [$2\ Hg\ O, N O_5 + H_3 N$]; — [$(Hg\ O, N\ O_5 + Hg\ H_2 N + 2\ Hg\ O) + H_4 N\ O, N\ O_5$] und [$H_4 NO, N\ O_5 + 3\ Hg_2\ O, Hg\ H_2 N, N\ O_5$].

Hydrargo-Dihydrargidnitrat: $(Hg_2)\ Hg_2\ N\ O_4$; salpetersaures Quecksilberoxyduloxyd: [$Hg_2 O, 2\ Hg\ O, N\ O_5$]. Hydrargonitrat färbt sich beim längern Aufbewahren unter Aufnahme von Oxygen gelb und geht in dieses Nitrat über. Mann erhält es direct, wenn 1 Gwth. Quecksilber mit $1\frac{1}{2}$ Gwth. Hydriumnitrat bis zum vollständigen Verschwinden erhitzt wird. Schon während des Verschwindens des Quecksilbers beginnt die Ablagerung des gelben Salzes, und dieses letztere vermehrt sich, wenn man die Flüssigkeit längere Zeit in einer dem Siedepunkt nahen Temperatur erhält. Ausserdem entsteht das Salz auch unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd beim Schmelzen des Hydrargonitrats.

Dihydrargo-Hydriumphosphat: $(Hg_2)_2 H, P\ O_4$; phosphorsaures Quecksilberoxydul: [$2\ Hg_2 O, P O_5 + H O$]; wird als schwerer krystallinisch-pulvriger Niederschlag erhalten.

Dihydrargid-Hydriumphosphat: $Hg_2 H, P\ O_4$ (?) phosphorsaures Quecksilberoxyd. Beim Vermischen einer Lösung von Hydrargidnitrat mit gewöhnlichem Natriumphosphat entsteht ein schwerer weisser Niederschlag, dem wahrscheinlich obige Zusammensetzung zukommt. Mit Hydriumsalzen, auch Hydriumphosphat, behandelt entsteht ein lösliches Hydrargid-Hydriumphosphat wahrscheinlich der Formel: $Hg_2 H_2, P\ O_4$.

Tetrahydrargidphosphat: $Hg_4\ P_2\ O_7$; pyro- oder paraphosphorsaures Quecksilberoxyd: [$2\ Hg\ O, P\ O_5$]. Wird die Lösung von Hydrargidnitrat mit Tetranatriumphosphat versetzt, so entsteht zuerst ein weisser, dann ein gelblich rother Niederschlag, welch letzterem obige Zusammensetzung entspricht.

Hydrargo-Hydrargid-Hydriumphosphat: $(Hg_2) Hg H, P O_4$; phosphorsaures Quecksilberoxyduloxyd: [$Hg_2\ O, Hg\ O, H\ O, P O_5$]. Dieses Phosphat wird durch Behandlung des oben besprochenen Hydrargo-Dihydrargidnitrat mit einer heissen concentrirten Lösung von Dinatrium-Hy-

driumphosphat erhalten. Nach dem Erhitzen und Auswaschen hinterbleibt es als dunkelgelber Rückstand.

Hydrargoarsenit und **Hydrargidarsenit** treten als weisse Niederschläge auf.

Hydrargoarsenat. Versetzt man die Lösung von Hydrargonitrat mit Kaliumarsenat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der aus einer Verbindung von Hydrargonitrat und Hydrargoarsenat zu bestehen scheint. Beim Erwärmen mit der Flüssigkeit verwandelt er sich in ein braunrothes krystallinisches Pulver, welchem die Formel: $(Hg_2)_4 As_2 O_7 + H_2O$ zu entsprechen scheint und welches daher als Tetrahydrargoarsenat zu betrachten wäre. — Giebt man dieses Salz in eine Auflösung von Hydriumarsenat und verdampft zur Trockne, so bleibt beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser ein weisses Pulver, welchem die Formel: $(Hg_2) As O_3$ entspricht und das daher als Hydrargoarsenat zu betrachten ist.

Hydrargidarsenat. Es entsteht beim Versetzen einer Lösung von Hydrargidnitrat oder Hydrargidchlorür mit Kaliumarsenat als gelber amorpher Niederschlag.

Hydrargoantimonat wird durch Wechselzersetzung als orangefarbner Niederschlag erhalten. — Hydrargidantimonat: $Hg Sb O_3$ wird ebenfalls durch Wechselzersetzung als orangefarbner Niederschlag erhalten.

Hydrargochromate. Wird eine Lösung von Hydrargonitrat mit der Lösung von Kaliumchromat versetzt, so entsteht ein ziegelrother Niederschlag, der auf die Bestandtheile zu 4 Mgtn. Hydrargooxür die Bestandtheile zu 3 Mgtn. Chromtrioxyd enthalten soll, und dessen Zusammensetzung daher durch die Formeln: $3 (Hg_2)_2 Cr_2 O_4 + Hg_2 O$ oder $(Hg_2)_2 Cr_2 O_4 + \frac{1}{3} (Hg_2) O$ gegeben werden könnte. — Wird dieser Niederschlag mit einer verdünnten Lösung von Hydriumnitrat gekocht, so verwandelt er sich in ein schönrothes krystallinisches Pulver von Hydrargochromat entsprechend der Formel: $(Hg_2)_2 Cr_2 O_4$.

Versetzt man eine Lösung von Kaliumdichromat: $K_2 Cr_4 O_7$ mit der Lösung von Hydrargidnitrat, so entsteht ein ziegelrother Niederschlag, welchem die Formel: $Hg_2 Cr_2 O_4 + 2 Hg_2 O$ entsprechen soll, und der demnach als ein basisches Hydrargidchromat zu betrachten wäre. Wird das rothe Hydrargidoxür mit einer Lösung von Kaliumchromat gekocht, so soll das basische Salz der Formel: $Hg_2 Cr_2 O_4 + 3 Hg_2 O$ erhalten werden.

Amalgame. Die Verbindungen oder Legirungen des Quecksilbers mit andern Metallen werden Amalgame genannt.

Kalium- und Natrium-Amalgam. Diese Amalgame werden durch Eintragen von Kalium und Natrium in erwärmtes Quecksilber bei möglichstem Abschluss der Luft erhalten. — Die Durchdringung der beiden Metalle geht unter Feuererscheinung vor sich; und die erhaltenen Verbindungen sind schon bei geringem Gehalt an Kalium oder Natrium (einige Procente genügen) starr. Sie erleiden in den Laboratorien Anwendung.

Zink und **Blei** verflüssigen sich sehr schnell in erwärmtem Quecksilber. Mit Kupfer giebt das Quecksilber ein blassrothes Amalgam. — Das Ammoniumamalgam wurde schon Seite 201 und 202 besprochen.

Mischungsgewicht des Quecksilbers. Dasselbe wurde durch die Analyse des Hydrargidoxürs bestimmt. Im Mittel von 5 Versuchen wurde gefunden, dass in 100 Gwthn. des Oxürs 92,597 Gwth. Quecksilber und 7,403 Gwth. Oxygen enthalten sind. Hieraus berechnet sich bei der Annahme der Formel: Hg_2O für das Hydrargidoxür das Mischungsgewicht des Quecksilbers als: $\frac{92,597}{7,403} . 8 = 100,06$, wofür jedoch gewöhnlich die Zahl 100 gesetzt wird.

Silber.

Mgt: 108 = Ag; Atgt: 108 = [*Ag*].

Syn. **Argentum.**

Vorkommen. Das Silber kommt in gediegenem Zustand in der Natur vor, und ist daher schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Es findet sich zuweilen im regulären System krystallisirt, meistens jedoch drahtförmig, baumförmig, derb oder eingesprengt. Von den natürlich vorkommenden Verbindungen sind die Schwefel- und Schwefelantimonverbindungen, in welchen das Silber zugleich mit andern Metallen enthalten ist, die wichtigsten. Auch in Verbindung mit Chlor, als Hornsilber, wird es zuweilen gefunden. In geringer Menge ist es in manchem Bleiglanz enthalten.

Gewinnung. Die Methode zur Gewinnung des Silbers ist je nach der Beschaffenheit der Erze sehr verschieden. Seiner Gewinnung aus silberhaltigem Bleiglanz wurde schon bei der Metallurgie des Bleis Seite 597 Erwähnung gethan. Auf ähnliche Weise gewinnt man das Silber aus andern sehr silberarmen Erzen. Man schmilzt zu dem Ende diese Erze mit geröstetem Bleiglanz zusammen, wodurch das Silber in das dabei erhaltene Blei übergeht, aus welchen es dann durch Abtreiben des Bleis für sich erhalten wird. — Aus bleifreien Silbererzen wird das Silber durch Quecksilber ausgezogen. Die fein gemahlenen Erze, welche gediegenes Silber, Schwefelsilber, Kupferkies und Schwefelkies enthalten können, werden mit Kochsalz gemengt und geröstet. Durch diesen Process wird sämmtliches Silber in Chlorsilber (Silberchlorür: AgCl) übergeführt. Die so weit bearbeiteten Erze werden nun in Fässern mit Wasser und metallischem Eisen durcheinander gearbeitet, wobei das Silber unter Bildung von Ferrochlorür im fein zertheilten metallischen Zustand abgeschieden wird. Die ganze Masse wird nun in Fässern mit Quecksilber versetzt und längere Zeit durch Bewegen innig damit gemengt. Das Silber wird vollständig von dem Quecksilber aufgenommen (Amalgamationsverfahren), das so erhaltene Amalgam von der Gangart etc. getrennt und der Destillation unterworfen, wobei das Silber zurückbleibt und das Queck-

silber in geeigneten Vorlagen wieder aufgefangen wird. — Zuweilen wird das Chlorsilber aus der gerösteten Masse durch eine heisse Auflösung von Kochsalz oder durch eine Lösung von Natriumsulfosulfat (unterschwefligsaurem Natron) ausgezogen und aus der Lösung durch hineingestelltes Kupfer gefällt.

Aus sehr reichen Erzen wird das gediegene Silber mechanisch ausgeschieden.

Eigenschaften. Das Silber krystallisirt in Oktaëdern; es ist das weisseste der Metalle, von sehr starkem Glanz und in hohem Grade politurfähig. Specifisches Gewicht 10,47. Nach seiner Härte steht es zwischen Gold und Kupfer; es hat einen ausgezeichneten Klang, ist hämmerbar, lässt sich zu den dünnsten Blättchen auswalzen und zu den feinsten Dräthen ausziehen. Es schmilzt erst in ziemlich starker Glühhitze, bei einer Temperatur, welche man ungefähr auf 1000° schätzt. Beim Schmelzen absorbirt das Silber Oxygen, welches es beim Erstarren wieder entlässt wodurch die Oberfläche uneben und blasig wird (Spratzen des Silbers). Das Silber ist ein ausnehmend guter Leiter für Wärme und Elektricität.

Das Silber ist an der Luft, wenn dieselbe kein Hydriumsulfür enthält, ganz unveränderlich. Sind aber Spuren von diesem Gase in der Luft enthalten, so läuft es braun an, indem es sich mit einer Schichte von Silbersulfür überzieht. — Aus den Hydriumsalzen wird das Hydrium durch Silber nicht deplacirt; mit Hydriumnitrat übergossen bildet sich, besonders beim Erwärmen unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd Silbernitrat.

Aus geschmolzenen oder in Wasser gelösten Silbersalzen scheiden alle elektropositiveren Metalle vom Quecksilber an bis zum Kalium metallisches Silber in feinvertheiltem Zustand ab, indem die entsprechenden Salze der elektropositiveren Metalle entstehen. Die Silbersalze verhalten sich daher gegen elektropositivere Metalle ganz wie die Hydriumsalze: H Cl u. Zn giebt Zn Cl u. H; — Ag Cl u. Zn giebt Zn Cl u. Ag. Durch Elektrolyse der Silbersalze kann das Silber im krystallinischen Zustande erhalten werden. Zersetzt man z. B. eine concentrirte wässrige Lösung von Silbernitrat durch einen nicht zu intensiven Strom und versetzt man die Lösung zuvor mit so viel Hydriumnitrat, dass das an der Katode sich abscheidende Silber sich fast wieder zu lösen beginnt, aber doch nicht löst, so setzt sich das Silber in ausgezeichneten wohlausgebildeten Krystallen an, die oft bedeutende Grösse erreichen. — Legt man auf geschmolzenes Silberchlorür ein Stückchen metallisches Zink und übergiesst das Ganze mit Wasser, so beginnt sogleich die Reduction des Silberchlorürs, es bildet sich Chlorzink und metallisches Silber als poröse weissgrauliche Masse. (Hierauf gründet sich eine Methode zur Darstellung von chemisch reinem Silber). — Wird irgend ein Silbersalz mit Natriumhydrat erwärmt, so bildet sich das entsprechende Natriumsalz und Silberoxür. Giebt man zu der Flüssigkeit, in welcher das Silberoxür suspendirt ist, einen leicht oxydirbaren Körper z. B. Zucker und erwärmt damit, so wird metallisches Silber als graues amorphes Pulver erhalten. (Eine zweite Methode zur Darstellung von reinem Silber). — Schmilzt man irgend ein Silbersalz z. B. Silberchlorür mit Soda in einem Tiegel, so bildet sich Natriumchlorür und auf dem Boden

des Tiegels sammelt sich ein Regulus von metallischem Silber an. Zunächst entsteht auch hier Silberoxür und Natriumchlorür unter Entwicklung von Carbondioxyd: 2 Ag Cl u. Na_2 C O_3 giebt C O_2 u. 2 Na Cl u. Ag_2O, allein bei der stattfindenden hohen Temperatur spaltet sich das Silberoxür sogleich in Silber und Oxygen. (Diess ist die gewöhnlichste Methode zur Darstellung grösserer Mengen von chemisch reinem Silber). Ein grosser Theil der Silbersalze ist mit den entsprechenden Natriumsalzen isomorph.

a. Silber und die elektronegativen Monode.

Silberchlorür: Ag Cl; Chlorsilber, Silberchlorid. — Chlor und Silber vereinigen sich direct zu Silberchlorür. Es kommt in der Natur zuweilen krystallisirt vor und führt als Mineral den Namen Hornsilber. Künstlich wird es stets erhalten durch Fällen irgend eines gelösten Silbersalzes durch die Lösung eines Chlorürs: Ag N O_3 u. Na Cl geben Na N O_3 u. Ag Cl.

Das Silberchlorür ist in Wasser ganz unlöslich und tritt durch Fällen erhalten als eine flockige oder käsige Masse auf, welche getrocknet weisse schwere Klumpen liefert. Es schmilzt ungefähr bei 260° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer hornähnlichen Masse von 5,45 specifischem Gewicht erstarrt (Hornsilber). Verdünnte wässrige Lösungen der Hydriumsalze verhalten sich gegen das Silberchlorür ganz indifferent. Behandelt man aber das Silberchlorür mit einer concentrirten heissen Lösung von Hydriumchlorür, so geht ein Theil des erstern in Lösung, wahrscheinlich als Silber-Hydriumchlorür: $Ag_{1/2}$ $H_{1/2}$, Cl oder Ag H, (Cl_2). Aus dieser Lösung scheidet sich das Silberchlorür beim Erkalten in Oktaëdern aus. Aehnlich verhält sich das Silberchlorür gegen concentrirte heisse Lösungen von Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorür; aber aus dieser Lösung werden beim Erkalten krystallisirte Doppelchlorüre von Silber und den betreffenden Metallen erhalten. — Am leichtesten wird das Silberchlorür durch wässriges Ammoniak und Natriumsulfosulfat in Lösung übergeführt. In ersterem Falle bildet sich ein lösliches Silberammoniumchlorür, in letzterem ein lösliches Silber-Natriumsulfosulfat.

Am Lichte wird das Silberchlorür, besonders so lange es feucht ist, sehr rasch zersetzt. Es färbt sich zunächst violett, dann schwarz und geht indem es die Hälfte seines Chlors abgiebt in Argentochlorür: Ag_2 Cl (gewöhnlich nur Silberchlorür genannt) über. Auf dieser Eigenschaft beruht die wichtige Anwendung der Silbersalze in der Photographie. — Setzt man ein Papier, welches mit Silberchlorür imprägnirt ist, was dadurch erreicht wird, dass man dasselbe zuerst mit einer Lösung von Silbernitrat tränkt und dann in eine Lösung von Natriumchlorür taucht, dem Lichte aus, so wird dasselbe schwarz. Bedeckt man das Papier an einigen Stellen so, dass das Licht nicht einwirken kann, so bleibt unter den bedeckten Stellen das Silberchlorür unverändert, während sich der übrige Theil des Papiers schwärzt. Nimmt man nun dasselbe durch irgend ein Lösungsmittel weg, wozu sich am besten das Natriumsulfosulfat eignet, so bleiben diese Stellen weiss, auch wenn nachher das Licht auf das Papier einwirkt. Bedeckt man mit diesem Papier, welches man zuvor durch Tränken mit Wachs möglichst durchscheinend gemacht hat,

ein anderes mit Silberchlorür imprägnirtes Papier und setzt es so dem Lichte aus, so wird das Silberchlorür dieses zweiten Papiers genau da unverändert bleiben, wo es von den Stellen bedeckt ist, welche auf dem ersten Papier geschwärzt worden sind und das zweite Papier wird an den Stellen geschwärzt werden, wo das erste Papier durchscheinend ist, d. h. wo das Silberchlorür durch die Lösung von Natriumsulfosulfat entfernt wurde; es wird also genau an den Stellen geschwärzt, welche denen entsprechen, die bei der Einwirkung des Lichtes auf das erste Papier bedeckt, und demnach nicht vom Licht getroffen waren. Wird nun auch dieses Papier mit Natriumsulfosulfat behandelt, um das unzersetzte Silberchlorür zu entfernen, so hat man zwei Bilder, von welchen das eine genau da weiss ist, wo das andere schwarz ist. (Die Behandlung des zweiten Papiers mit dem Natriumsulfosulfat ist nothwendig, weil dasselbe sonst durch den Einfluss des Lichts bald gleichmässig schwarz werden würde. Man nennt die Behandlung des Papiers mit dem Natriumsulfosulfat das Fixiren der Bilder). Lässt man auf ein mit Silberchlorür getränktes Papier das in einer Camara obscura erzeugte Bild fallen, so wird das Silberchlorür an den Lichtstellen des Bildes zersetzt, an den Schattenstellen dagegen bleibt es je nach der Intensität des Schattens mehr oder minder unverändert, und man hat also nach dem Fixiren ein Bild, auf welchem die Lichtstellen dunkel, die Schatten aber hell sind. Man nennt dieses das negative Bild. Bedeckt man nun mit diesem ein Chlorsilberpapier und setzt es dem Lichte aus, so bekommt man nach dem Fixiren ein dem negativen entgegengesetztes Bild, d. h. ein Bild, auf welchem die Lichtstellen hell und die Schatten dunkel sind. Dieses wird im Gegensatz zum negativen Bild das positive Bild genannt. — Auf diesen Reactionen beruht im Wesentlichen der Hergang bei der Photographie. In Praxis ist das Verfahren, besonders was die Erzeugung des negativen Bildes anbelangt, etwas complicirter.

Das Silberchlorür ist, wie oben schon bemerkt, das Hauptmaterial zur Darstellung des chemisch reinen Silbers. — Kupferhaltiges Silber (Münzen) wird mit Hydriumnitrat behandelt. Es entsteht eine Lösung von Kupfernitrat und Silbernitrat. Diese wird mit Salzsäure versetzt, wodurch sich unlösliches Silberchlorür ausscheidet. Letzteres wird gut ausgewaschen, um alles Kupfernitrat zu entfernen, mit Natriumcarbonat gemengt und in einem Tiegel bis zum Schmelzen des letztern erhitzt, worauf sich das chemisch reine Silber auf dem Boden des Tiegels ansammelt.

Silberchlorürammoniak. Trocknes Ammoniakgas vereinigt sich direct mit Silberchlorür und zwar nehmen 2 Mgte. Silberchlorür 3 Mgte. Ammoniak auf: $2\,Ag\,Cl,\ 3\,H_3N$. Vielleicht lässt sich die Verbindung als: $((Ag H_3, N) H_3, N)\ Cl + Ag H_3 N, Cl$ betrachten. Uebrigens kann der leichten Zersetzbarkeit wegen das Ammoniak in der Verbindung auch in der Function von Krystallwasser angenommen werden. — In hoher Temperatur spaltet sich die Verbindung in Silberchlorür und Ammoniak. Man bedient sich derselben wegen dieses Verhaltens zur Darstellung des flüssigen Ammoniaks, s. S. 198. — Wird Silberchlorür mit einer concentrirten Lösung von wässrigem Ammoniak behandelt, so entsteht eine lösliche Verbindung. Lässt man diese Lösung

in einem nicht genau verschlossenen Gefässe stehen, so schiesst daraus das Silberchlorürammoniak in grossen Krystallen an. Aus der verdünnten Lösung dagegen krystallisirt beim Verdunsten Silberchlorür.

Silberbromür: AgBr; Bromsilber. Kommt in Mexico und Chili natürlich vor. Es wird wie das Silberchlorür erhalten, tritt aber nicht in weissen, sondern in gelblichen Flocken auf. Ist in Ammoniak viel weniger leicht löslich. In einem Strome von Chlorgas erhitzt geht es in Silberchlorür über. Ist Chlor und Bromsilber gemengt, und man verwandelt auf diese Weise das Gemenge in Silberchlorür, so lässt sich aus dem Gewichtsverlust die Menge des vorhanden gewesenen Broms berechnen.

Angenommen man hätte ein Gemenge von 2 Grm. Silberchlorür und Silberbromür durch Glühen in einem Strome von trocknem Chlorgas in Silberchlorür übergeführt und das Gewicht desselben als 1,692 Grm. gefunden, so dass also das erhaltene Silberchlorür 0,308 Grm. weniger wiegt als das angewandte Gemenge. Würde man 1 Mgt. Silberbromür (entsprechend 188 Gwthn.) durch Erhitzen in Chlorgas in 1 Mgt. Silberchlorür (entsprechend 143,5 Gwthn.) überführen, so würde der Gewichtsverlust: $188 - 143{,}5 = 44{,}5$ Gwthe. betragen. Da nun einem Gewichtsverlust von 44,5 Gwthn. 1 Mgt. Silberbromür (188 Gewichtstheile) entspricht, so würden einem Gewichtstheil Verlust $\frac{188}{44{,}5}$ Gewichtstheile Silberbromür entsprechen und nach dem Gewichtsverlust von 0,308 Grm. beim Glühen des Gemenges müssen daher $\frac{188}{44{,}5} \cdot 0{,}308 =$ 1,3 Grm. Silberbromür vorhanden gewesen sein. Das Gemenge von Chlorür und Bromür bestand daher aus 1,3 Grm. Silberbromür und $2 - 1{,}3 = 0{,}7$ Grm. Silberchlorür.

Dieses Verfahren findet zur quantitativen Bestimmung von Chlor und Brom Anwendung, wenn diese Elemente zugleich vorkommen.

Das Silberbromür ist für die Photographie von Bedeutung.

Mischungsgewicht des Broms. — Dasselbe wurde unter andern durch die Synthese des Silberbromürs bestimmt. Eine abgewogene Menge Silber wird durch Behandeln mit Hydriumnitrat in Silbernitrat übergeführt, aus der so erhaltenen Lösung durch Kaliumbromür das Silber als Silberbromür ausgefällt, und das Gewicht desselben bestimmt. Im Mittel von mehreren Versuchen wurden aus 100 Gwthn. Silber, welche in Nitrat übergeführt waren, 174,065 Gwthe. Silberbromür erhalten, und es sind daher mit 100 Gwthn. Silber 74,065 Gwthe. Brom vereinigt. Hieraus berechnet sich bei der Annahme der Formel: Ag Br für das Silberbromür und 108 als Mgt. des Silbers das Mischungsgewicht des Broms als: $\frac{74{,}065}{100} \cdot 108 = 79{,}99$, wofür jedoch gewöhnlich die Zahl 80 gesetzt wird.

Silberiodür: AgI; Iodsilber, Silberiodid. Wird durch Fällung als hellgelber käsiger Niederschlag erhalten. Ist dem Silberchlorür ebenfalls sehr ähnlich, aber in Ammoniakflüssigkeit fast ganz unlöslich, so dass beide Salze dadurch von einander getrennt werden können. — Auch aus ihm wird in der Hitze durch Chlor das Iod deplacirt.

Findet wie das Silberchlorür und -bromür in der Photographie Anwendung.

Mischungsgewicht des Iods. Dasselbe wird in ganz ähnlicher Weise wie das des Broms bestimmt. Aus 100 Gwthn. als Nitrat in Lösung befindlichen Silbers wurden im Mittel von 3 Versuchen 217,511 Gwthe. Silberiodür erhalten. Daraus berechnet sich bei der Formel: Ag I für das Silberiodür das Mischungsgewicht des Iods als: $\frac{217,511 - 100}{100} . 108 = 127,1$ wofür jedoch gewöhnlich die Zahl 127 gesetzt wird.

Silberfluorür: AgF, Fluorsilber. Wird Silberoxür oder Silbercarbonat mit einer wässrigen Lösung von Hydriumfluorür behandelt, so entsteht leicht lösliches Silberfluorür. Die Lösung desselben giebt beim Eindampfen keine Krystalle, sondern hinterlässt eine zerfliessliche Salzmasse. — Es ist höchst auffallend, dass gerade das Fluorür dieses Metalls, dessen Verbindungen mit den übrigen Monoden in Wasser so gut wie unlöslich sind, mit dem Fluor ein leicht lösliches Salz liefert, während Metalle wie Calcium und Barium, deren Verbindungen mit den übrigen Monoden in Wasser leicht löslich sind, mit dem Fluor fast ganz unlösliche Salze geben.

Silbersilicofluorid: $Ag_2 Si F_6$. Schiesst aus der syrupdicken Lösung in glänzenden Krystallen an; an der Luft zerfliesslich.

b. Silber und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Es sind drei Verbindungen zwischen Oxygen und Silber bekannt: 1. Ein Oxyd, welches auf 4 Mgte. Silber 1 Mgt. Oxygen enthält. Es ist das Analogon des Cuprooxürs und Hydrargooxürs. Wir nennen es Argentooxür und geben ihm die Formel: $(Ag_2)_2 O$. Gewöhnlich wird es Silbersuboxyd oder Silberoxydul genannt. Seine atomistische Formel ist: $[Ag_2 O]$. — 2. Ein Oxyd, welches auf 2 Mgte. Silber 1 Mgt. Oxygen enthält. Wir nennen es Silberoxür (Argentidoxür) und geben ihm die Formel: $Ag_2 O$. Gewöhnlich wird es Silberoxyd genannt; seine atomistische Formel ist: $[Ag O]$. — 3. Ein Oxyd, welches auf 1 Mgt. Silber 1 Mgt. Oxygen enthält. Wir nennen es Silbermonoxyd: Ag O. Seine atomistische Formel ist: $[Ag O_2]$. Es wird danach Silberhyperoxyd genannt.

Argentooxür: $(Ag_2)_2 O$. — Graues Pulver, liefert bei der Behandlung mit Hydriumsalzen unter Abscheidung von Silber die entsprechenden Silbersalze. — Es ist bis jetzt ohne weiteres Interesse.

Silberoxür: $Ag_2 O$; Silberoxyd: $[Ag O]$. Es entsteht als schwarzbrauner amorpher Niederschlag, wenn die Lösung eines Silbersalzes mit Natriumhydrat versetzt wird: $2 Ag N O_3$ u. $2 Na H, O$ geb. $2 Na N O_3$ u. $H_2 O$ u. $Ag_2 O$. Als schwarzes krystallinisches Pulver erhält man es durch Behandlung von frisch gefälltem Silberchlorür mit concentrirter kochender Natriumhydratlösung.

Schon in mässig hoher Temperatur spaltet es sich in Oxygen und metallisches Silber. Durch Hydrium wird es schon bei 100° reducirt. Mit Hydriumsalzen bildet es die entsprechenden Silbersalze. Wird die Lösung eines Silbersalzes mit Ammoniak versetzt, so entsteht zunächst ein braunschwarzer Niederschlag von Silberoxür. Fügt man mehr Ammoniak zu, so verschwindet dieser Niederschlag fast augenblicklich, indem eine lösliche Verbindung entsteht.

Wird frisch gefälltes Silberoxür mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, so entsteht ein schwarzes Pulver, welches ungemein leicht explodirt und nach seinem Entdecker Berthollet's Knallsilber genannt wird. Es entsteht auch durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat mit Kaliumhydrat. — Aus der überstehenden Flüssigkeit kann es beim Verdunsten in schwarzen Krystallen erhalten werden. — Es ist höchst gefährlich mit diesem Körper umzugehen, weil er oft schon im feuchten Zustand bei geringem Druck explodirt. Seine Zusammensetzung ist nicht ermittelt. Möglich, dass die Verbindung als ein Ammoniumoxür zu betrachten ist, in welchem ein Theil des Hydriums durch Silber substituirt ist; oder als ein Nitrür der Formel: $Ag\,H_2, N$ oder $Ag_2\,H, N$ oder $Ag_3\,N$.

Silbermonoxyd: $Ag\,O$; Silberhyperoxyd: $[Ag\,O_2]$. Bei der Elektrolyse des Silbernitrats treten an der Anode schwarze glänzende Krystalle auf, welche oft deutliche Oktaëderform zeigen. Sie scheinen im Wesentlichen aus diesem Oxyd zu bestehen. Die Analyse zeigt jedoch immer einen Gehalt an Silbernitrat, und ob dieses nur mechanisch beigemengt ist, ist noch nicht mit Sicherheit entschieden. Mit Hydriumsalzen liefert es unter Entwicklung von Oxygen die entsprechenden Silbersalze. Mit Hydriumchlorür giebt es Silberchlorür und Chlorgas. — Mit wässrigem Ammoniak übergossen entsteht unter heftiger Entwicklung von Nitrogen eine lösliche Verbindung.

Mit Schwefel.

Silbersulfür: $Ag_2\,S$; Silbersulfuret: $[Ag\,S]$, Schwefelsilber. Kommt zuweilen in der Natur im rhombischen System krystallisirt vor und ist mit dem Cuprosulfür $(Cu_2)_2\,S$ isomorph. Im Kupfersilberglanz, Silber-Cuprosulfür, vertritt sich das Kupfer mit dem doppelten Mischungsgewicht und das Silber in allen Verhältnissen, jedoch stets in äquivalenten Mengen, so dass die Zusammensetzung dieses Minerals durch die generelle Formel: $(Ag_n\,(Cu_2)_{1-n})_2O$ gegeben ist. — Künstlich wird es erhalten als amorpher schwarzer Niederschlag durch Fällen der Lösung eines Silbersalzes mit Hydriumsulfür oder einem Sulfhydrat. — Das durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber erhaltene Sulfür ist eine bleigraue metallglänzende Masse. Diese ist hämmerbar und lässt sich mit dem Messer schneiden. Leitet die Elektricität sehr gut.

Das Anlaufen des Silbers an der Luft besteht in einer oberflächlichen Bildung von Silbersulfür.

Viele organische Silbersalze hinterlassen beim Glühen einen Rückstand, der reines Silber zu sein scheint. Beim Behandeln von solchem Silber mit

Hydriumnitrat hinterbleibt aber zuweilen ein Rückstand, welcher aus Carbon besteht. Es wurden durch Erhitzen von solchen Silbersalzen Silbercarbüre erhalten, deren Zusammensetzung die Formeln: Ag_2C und AgC zu entsprechen scheinen.

Silberselenür: Ag_2Se. Findet sich natürlich. Ein Theil des Silbers ist in ihm durch Blei vertreten. Künstlich wird es auf dieselbe Weise wie das entsprechende Sulfür erhalten. — Silbermonoselenid: $AgSe$ entsteht durch Behandeln des erhitzten Silberselenürs mit Selen.

Silbertellurür: Ag_2Te. Kommt in der Natur vor.

c. Silber und die elektronegativen Triode.

Das Verhalten des Silbers zum Nitrogen ist nur höchst unvollkommen untersucht. Das oben (S. 635) erwähnte schwarze Knallsilber könnte möglicher Weise als Silbernitrür zu betrachten sein.

Phosphor vereinigt sich mit geschmolzenem Silber zu einer körnig krystallinischen Masse.

Arsen vereinigt sich mit geschmolzenem Silber zu einer stahlgrauen Masse, welcher ungefähr die Formel Ag_2As entspricht.

Antimon und Silber vereinigen sich beim Zusammenschmelzen zu einer silberweissen spröden Legirung. Eine Verbindung von Antimon und Silber findet sich in silberweissen Krystallen des rhombischen Systems natürlich. Nach der Analyse enthält sie auf 1 Mgt. Antimon 4 Mgte. Silber, weshalb ihr die Formel: Ag_4Sb beigelegt wurde.

a. Monodiodsalze.

Silberchlorat: $AgClO_3$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Silberchloret: $AgClO_4$. An der Luft zerfliessliches Salz.

Silberbromat: $AgBrO_3$. In Wasser sehr schwer löslich.

Silberiodat: $AgIO_3$. In Wasser unlöslich; kann daher durch Fällen der Lösung von Silbernitrat mittels Hydriumiodat erhalten werden.

b. Didiodsalze.

Silbersulfat: Ag_2SO_4; schwefelsaures Silberoxyd: $[AgO, SO_3]$. Wird Silber mit Hydriumsulfat erhitzt, so bildet sich dieses Salz unter Entwicklung von Schwefeldioxyd*. Es ist in Wasser so schwer löslich, dass es sich, wenn eine concentrirte Lösung von Silbernitrat mit einer concentrirten Lösung eines andern Sulfats versetzt wird, als Krystallmehl ausscheidet.

Das Salz krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in kleinen glänzenden Krystallen, die mit dem Natriumsulfat isomorph sind.

Da sich wegen seiner leichten Krystallisirbarkeit das Silbersulfat sehr leicht in vollkommen reinem Zustand erhalten lässt, so eignet es sich sehr gut

* Hierauf beruht eine Scheidung des Silbers von Gold durch die sogenannte Affinirung.

zur Bestimmung des Mischungsgewichts des Schwefels. — Es wurde zu dem Ende eine abgewogene Menge des Sulfats durch Glühen in Hydriumgas in Silbersulfür übergeführt, dessen Gewicht bestimmt und daraus das Mischungsgewicht des Schwefels berechnet. Man fand dabei im Mittel von 6 Versuchen die Zahl 32,002. Vergleicht man diese Zahl mit der Seite 134 durch Analyse des Quecksilbersulfürs: Hg_2S gefundenen, so ergiebt sich das Mischungsgewicht des Schwefels mit Sicherheit als 32.

Silbersulfit: Ag_2SO_3. Leitet man durch eine Lösung von Silbernitrat Schwefeldioxyd, so scheidet sich dieses Salz als weisser dem Silberchlorür ähnlicher Niederschlag ab. Durch einen Ueberschuss von Schwefeldioxyd wird neben Hydriumsulfat metallisches Silber erhalten.

Silbersulfosulfat: $Ag_2S(O_3S)$; unterschwefligsaures Silberoxyd: [*AgO*, S_2O_2]. Versetzt man unter gewissen Cautelen eine Lösung von Silbernitrat mit Natriumsulfosulfat, so entsteht dieses Salz als weisser amorpher Niederschlag. Dasselbe ist ungemein leicht zersetzbar, und geht z. B. schon unter Wasser in Silbersulfür und Hydriumsulfat über: $Ag_2S(O_3S)$ u. H_2O giebt Ag_2S u. H_2SO_4. (Aus diesem Schema geht deutlich hervor, dass man sich den Schwefel in den Sulfosulfaten mit solchen imponderabilen Eigenschaften enthalten denken muss, dass er sich sehr leicht in mit elektronegativen Eigenschaften und elektropositiven Eigenschaften begabten spalte; der erstere giebt Veranlassung zum Auftreten des Silbersulfürs: Ag_2S, der zweite zur Bildung von Hydriumsulfat: H_2SO_4, in welchem man den Schwefel wie schon früher erörtert, wenigstens dem Oxygen gegenüber als mit einer elektropositiven Function begabt annehmen muss. Durch dieses Verhalten wird ganz entschieden die Formel der Sulfosulfate: $Me_2S(O_3S)$ gerechtfertigt, da dieselbe dieses Verhalten im Voraus erkennen lässt. Die atomistische Formel: [*MeO*, S_2O_2] lässt diese Eigenthümlichkeit der durch sie bezeichneten Verbindungen durchaus nicht erkennen).

Lässt man auf das Silbersulfosulfat die Lösungen der Sulfosulfate der Natrium- und Calciumgruppe einwirken, so entstehen lösliche Doppelsulfosulfate.

Tröpfelt man in eine Lösung von Natriumsulfosulfat unter beständigem Umrühren so lange eine Lösung von Silbernitrat, als der entstehende Niederschlag von Silbersulfosulfat wieder verschwindet, so scheiden sich beim Versetzen der Lösung mit Weingeist glänzende Blättchen aus, denen man die atomistische Formel: [$2(NaO, S_2O_2) + AgO, S_2O_2 + 2HO$] gegeben hat. Danach wäre die Polarformel dieser Verbindung: $Na_{4/3}Ag_{2/3}S(O_3S) + \frac{2}{3}H_2O$. Vielleicht möchte sich bei weitrer Untersuchung die Formel: $Na_{4/3}Ag_{2/3}S(SO_3) + H_2O$ ergeben. — Fährt man aber ohne Weingeist zuzusetzen mit dem Zufügen des Silbernitrats fort, so scheidet sich ein anfangs flockiges, bald krystallinisch werdendes Salz aus, für welches man die atomistische Formel: [$NaO, S_2O_2 + AgO, S_2O_2 + HO$] aufgestellt hat. Die Polarformel dieses Salzes wäre: $NaAg, S(O_3S) + \frac{1}{2}H_2O$; wiederholte Untersuchung möchte auch hier die Formel: $NaAgS(O_3S) + H_2O$ oder vielleicht $NaAg, S(O_3S)$ ergeben.

Beide Salze lassen sich auch durch Behandeln von Silberoxür oder Silberchlorür mit einer Lösung von Natriumsulfhydrat erhalten.

Dass auf der Entstehung dieser Verbindungen die Anwendung des Natriumsulfosulfats in der Photographie beruht, wurde schon oben S. 631 hervorgehoben.

Ganz ähnlich sind die übrigen hieher gehörigen Doppelsulfosulfate der Metalle der Natrium- und Calciumgruppe.

Silbercarbonat: $Ag_2 C O_3$; kohlensaures Silberoxyd: [$Ag O, C O_2$]. Wird als blassgelber Niederschlag erhalten, wenn die Lösung eines Silbersalzes mit der Lösung eines Carbonats vermischt wird. Das Salz spaltet sich schon bei 100° in Carbondioxyd und Silberoxür.

Silbersilicat (?). Das Silberoxür ertheilt den Glasflüssen eine gelbe Farbe; aber es ist nicht festgestellt, ob diese von einem entstandenen Silbersilicat herrührt. Nähere Angaben fehlen.

c. Tridiodsalze.

Silbernitrat: $AgN O_3$; salpetersaures Silberoxyd: [$Ag O, \dot{N} O_5$], im geschmolzenen Zustand Höllenstein, *Lapis infernalis*, genannt. Silberoxür und Hydriumnitrat giebt Hydriumoxür und Silbernitrat: $Ag_2 O$ u. $2 H N O_3$ geben $H_2 O$ u. $2 Ag N O_3$. Man erhält es am einfachsten durch Behandeln von chemisch reinem Silber mittels Hydriumnitrat. Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz in wasserfreien durchsichtigen Krystallen des rhombischen Systems an. — Das Silbernitrat schmilzt leicht und gesteht beim Erkalten zu einer weissen faserig krystallinischen Masse. Wirkt sehr ätzend auf organische Substanzen und schwärzt sie durch Einwirkung des Lichts. Bei anfangender Glühhitze spaltet sich das geschmolzene Nitrat in Oxygen, Nitrogen, Nitrogendioxyd und in metallisches Silber. (Da das Kupfernitrat merkwürdiger Weise schon in bedeutend niedrerer Temperatur Zersetzung erleidet, so kann, wenn beide Nitrate zugleich vorkommen, durch vorsichtiges Erhitzen des Gemenges reines Silbernitrat erhalten werden. Man erhitzt das Gemenge der beiden Nitrate so lange bis die graublaue Farbe desselben in eine reinschwarze übergegangen ist, d. h. bis sämmtliches Kupfernitrat in Kupferoxür übergeführt ist. Behandelt man nun mit Wasser, so löst sich das Silbernitrat, und das Kupferoxür bleibt zurück. Hierauf beruht eine einfache Methode zur Darstellung von reinem Silbernitrat). In Wasser ist das Silbernitrat sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung findet in den Laboratorien als Reagens sehr häufig Anwendung. Ausserdem bedient man sich ihrer wohl auch zum Zeichnen der Wäsche als sogenannte chemische oder unauslöschliche Dinte. In geschmolzenem Zustand und in Stängelchen geformt ist es für die Chirurgie als Aezmittel von grosser Bedeutung. Auch als inneres Heilmittel wird die Lösung des Nitrats zuweilen gegeben.

Mischungsgewicht des Nitrogens. Dasselbe wurde unter anderem aus dem Gewichte des aus einer abgewogenen Menge Silber erhaltenen Silbernitrats berechnet. — Im Mittel von 5 Versuchen stellte sich heraus, dass durch die Behandlung von 100 Gwthn. Silber mit Hydriumnitrat 157,4 Gwthe. Silbernitrat erhalten werden. Da nun nach der Formel: $Ag N O_3$ für das Silbernitrat in 1 Mischungsgewicht desselben 1 Mgt. Silber enthalten ist, so be-

rechnet sich nach obiger Angabe das Mischungsgewicht des Silbernitrats als: $\frac{157,4}{100} \cdot 108 = 169,99$. In 1 Mgt. Silbernitrat sind auf 1 Mgt. Nitrogen, wie die Formel zeigt, 3 Mgte. Oxygen und 1 Mgt. Silber enthalten, ziehen wir daher von dem Mgt. des Silbernitrats 1 Mgt. Silber und 3 Mgte. Oxygen ab, so ergiebt sich das Mischungsgewicht des Nitrogens als $169,99 - (108 + 48) = 13,99$, für welche Zahl wir jedoch geradeauf 14 setzen.

Silbernitrit: $AgNO_2$; salpetrigsaures Silberoxyd: $[AgO, NO_3]$. Es ist das wichtigste Nitrit, da es das Material zur Darstellung fast aller andern Nitrite abgiebt. In Wasser ziemlich schwer löslich; wird durch Vermischen von Silbernitratlösung und Kaliumnitrit erhalten, wobei es sich als zartes krystallinisches Pulver ausscheidet. Aus der heissen concentrirten Lösung kann es in zolllangen Prismen erhalten werden.

Trisilberphosphat: Ag_3PO_4; gewöhnlich basisch-phosphorsaures Silberoxyd: $[3\,AgO, PO_5]$ genannt. Wird eine Silbersalzlösung z. B. Silbernitrat mit der Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphats: Na_2H, PO_4 versetzt, so scheidet sich dieses Salz als gelber krystallinischer Niederschlag aus und die Lösung darüber reagirt sauer, da sich in derselben Hydriumnitrat gebildet hat: $3\,AgNO_3$ u. Na_2H, PO_4 geb. Ag_3PO_4 u. $2\,NaNO_3$ u. HNO_3. — Wird dieses Phosphat mit Hydriumsalzen behandelt, so entstehen neben den entsprechenden Silbersalzen lösliche Silber-Hydriumphosphate. (Hievon sind natürlich die Hydriumsalze ausgenommen, welche sich mit Silbersalzen in unlösliche Silbersalze umsetzen, so z. B. giebt Hydriumchlorür mit dem Trisilberphosphat nur Hydriumphosphat und Silberchlorür: Ag_3PO_4 u. $3\,HCl$ geb. H_3PO_4 u. $3\,AgCl$.) Wird das Trisilberphosphat mit Hydriumphosphat behandelt, so bildet sich lösliches Silber-Dihydriumphosphat: AgH_2PO_4. Aus der Lösung dieses Salzes scheiden sich beim Eindampfen Krystalle von Disilber-Hydriumphosphat: Ag_2H, PO_4 aus.

Tetrasilberphosphat: $Ag_4P_2O_7$; pyrophosphorsaures Silberoxyd: $[2\,AgO, PO_5]$; wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn die Lösung von Silbernitrat durch Tetranatriumphosphat gefällt wird; die darüber stehende Flüssigkeit reagirt neutral, da sich in diesem Falle kein Hydriumsalz bilden kann: $4\,AgNO_3$ u. $Na_4P_2O_7$ geb. $Ag_4P_2O_7$ u. $4\,NaNO_3$.

Monosilberphosphat: $AgPO_3$; metaphosphorsaures Silberoxyd: $[AgO, PO_5]$; entsteht durch Vermischen der Lösungen von Silbernitrat mit Mononatriumphosphat als weisser Niederschlag. Es schmilzt schon bei einer Temperatur von etwas über 100°. Mit kochendem Wasser behandelt liefert es unlösliche polyodige Silberphosphate und lösliche Silber-Hydriumphosphate.

Trisilberarsenit: Ag_3AsO_3; durch Fällen als gelbes Pulver erhalten. — Trisilberarsenat: Ag_3AsO_4; durch Fällen als braunrother Niederschlag erhalten. Beide Salze sind in der Analyse zur Nachweisung, ob man es mit einem Sulfosulfit oder Sulfosulfat zu thun hat, von Wichtigkeit.

Silberantimonat, durch Fällen als weisser in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

Trisilbersulfarsenit: Ag_3AsS_3. Findet sich in der Natur als lichtes Rothgiltigerz. — 3 Mgte. Silbersulfür schmelzen mit 1 Mgt. Arsentrisulfid: As_2S_3 unter Feuererscheinung zu einer cochenillrothen durchscheinenden Masse zusammen. — Trisilbersulfarsenat: Ag_3AsS_4 wird durch Fällen einer Lösung von Silbernitrat mit dem entsprechenden Natriumsalz als braunschwarzer Niederschlag erhalten.

Trisilbersulfantimonit: Ag_3SbS_3. Kommt als dunkles Rothgiltigerz oder als Antimonblende in der Natur vor. Kann auch künstlich erhalten werden. — Hieher gehört auch der Polybasit: $Ag_3SbS_3 + 3Ag_2S$ (ein Theil des Silbers ist in ihm durch Kupfer, ein Theil des Antimons durch Arsen vertreten), und das Sprödglaserz oder Schwarzgiltigerz: $Ag_3SbS_3 + Ag_2S$. — Silbersulfantimonit: $AgSbS_2$. Kommt in der Natur als Miargyrit vor. — Trisilbersulfantimonat: Ag_3SbS_4. Wird als braunschwarzer Niederschlag durch Fällen einer Silberlösung durch Natriumsulfantimonit erhalten.

Borate. Wird eine concentrirte Lösung von Silbernitrat mit Natriumboratlösung: $Na_2B_2O_4$ versetzt, so entsteht ein schmutzig-gelber Niederschlag, dem die Formel: $Ag_2B_2O_4 + H_2O$ entspricht. Ein ähnlicher Niederschlag entsteht durch Natriumdiborat. Durch anhaltendes Behandeln mit Wasser werden die Silberborate zersetzt und zuletzt bleibt reines Silberoxür zurück.

Monosilbermanganat: $AgMn_2O_4$. Aus den gemischten heissen Lösungen von Silbernitrat und Monokaliummanganat schiesst es beim Erkalten in grossen, in Wasser schwer löslichen, Krystallen an. Es dient als Ausgangspunkt zur Darstellung verschiedener anderer Monomanganate.

Silberchromate. Beim Vermischen einer Lösung von Kaliumdichromat mit Silbernitrat scheidet sich Silberdichromat als schönes dunkelrothes krystallinisches Pulver aus. Durch Behandeln mit kochendem Wasser geht es in ein grünes krystallinisches Pulver von Silberchromat: $Ag_2Cr_2O_4$ über.

Legirungen.

Fast alle bisher besprochenen Metalle lassen sich mit Silber legiren; aber nur das Silberamalgam und die Legirung von Kupfer und Silber sind von Interesse.

Das Silberamalgam findet sich als seltnes Mineral krystallisirt im regulären System. Es bildet sich auch als schöne Krystallisation, wenn man wenig Quecksilber in eine Auflösung von Silbernitrat legt.

Kupfer und Silber lassen sich in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Das Gemisch ist stets härter als reines Silber und je nach dem Verhältniss von Silber und Kupfer von weisser bis blass-kupferrother Farbe. Bei nicht mehr als $\frac{1}{8}$ Kupfergehalt sind die Legirungen noch weiss.

Fast alles verarbeitete Silber ist mit Kupfer legirt, weil es dadurch vor der schnellen Abnützung geschützt wird. Die zu Münzen und Geräthen verarbeitete Legirung muss einen bestimmten Gehalt an Silber, der gesetzlich, aber in verschiedenen Ländern verschieden, festgestellt ist, besitzen. Der Silbergehalt selbst wird durch das Wort Löthigkeit ausgedrückt.

Als die Einheit des Münzgewichts werden nämlich 16 Loth angenommen; sie heisst eine Mark und unter einer feinen Mark versteht man 16 Loth Feinsilber oder chemisch reines Silber, während man 16 Loth irgend einer Legirung eine beschickte Mark nennt. In einer Mark 15löthigen Silbers sind daher 15 Loth Silber und 1 Loth Kupfer, in einer Mark 12löthigen Silbers 12 Loth Silber und 4 Loth Kupfer enthalten. Die Zahl der Münzstücke, welche eine feine Mark, also 16 Loth chemisch reines Silber, enthalten, nennt man den Münzfuss. In Preussen gilt z. B. der 14–Thalerfuss, d. h. aus 16 Loth chemisch reinem Silber werden 14 Thaler verfertigt, in Bayern der 24½-Guldenfuss, d. h. in 24½ Gulden müssen 16 Loth chemisch reines Silber enthalten sein.

In Norddeutschland ist für verarbeitetes Silber 12–Löthigkeit, in Süddeutschland dagegen 13–Löthigkeit vorgeschrieben.

Durch das sogenannte Weisssieden wird den Legirungen das Ansehen des reinen Silbers ertheilt. Die Gegenstände werden zuerst bis zur Rothgluth erhitzt, wodurch sich das Kupfer der Oberfläche oxydirt und nun werden sie mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, welche das Kupferoxyd auflöst, so dass der Gegenstand eine rein weisse aber matte Oberfläche zeigt.

Man hat zwei Methoden um den Silbergehalt der Legirungen möglichst leicht zu finden. Die eine Methode, Cuppellation, beruht darauf, dass man eine abgewogene Menge der Legirung mit dem vielfachen Gewicht Blei zusammenschmilzt, und dann auf einer Unterlage von Knochenasche so lange bei Luftzutritt erhitzt, bis alles Blei und alles Kupfer in Oxyd übergegangen ist, welches von der Unterlage aufgenommen wird und so das Silber als reines Metallkorn zurücklässt; oder man verwandelt die gewogene Probe in Silbernitrat und fügt zu der Lösung desselben so lange eine Kochsalzlösung von bekanntem Salzgehalt, bis sich kein Silberchlorür mehr ausscheidet. Aus dem Volumen der verbrauchten Salzlösung kann dann der Silbergehalt der Probe berechnet werden.

Versilbern. Gewisse Metalle lassen sich mit einer metallisch glänzenden Schicht von Silber überziehen, versilbern. Je nach der dabei befolgten Methode unterscheidet man 1) die Feuerversilberung, 2) die kalte Versilberung, 3) die Versilberung auf nassem Wege, 4) Versilberung durch Plattiren und 5) die galvanische Versilberung.

1) Feuerversilberung. Man bereitet ein Silberamalgam, trägt dieses mittelst einer messingenen Kratzbürste auf die zu versilbernden, wohl gereinigten metallenen Gegenstände auf und erhitzt dieselben dann bis zu völliger Verflüchtigung des Quecksilbers. Die so erhaltene Versilberung ist matt; kann aber durch Poliren leicht glänzend gemacht werden.

2) Bei der sogenannten kalten Versilberung werden die wohl gereinigten Metallflächen mit einem Gemenge von 1 Th. frisch bereiteten Chlorsilber, 1 Th. Kochsalz, 3 Thn. Pottasche, 1 Th. Schlämmkreide feucht eingerieben.

3) Bei der nassen Versilberung siedet man die aus Messing, Bronze, Kupfer bestehenden mit Salpetersäure angebeizten Gegenstände in einer wässrigen Lösung von 16 Thn. Kochsalz und 16 Thn. Weinstein, zu welcher man 1 Th. Chlorsilber gefügt hat, so lange bis sie eine hinreichend weisse Farbe zeigen.

4) Plattirung. Die Oberfläche der zu plattirenden Metallplatten wird zuerst auf nassem oder kaltem Wege versilbert, dann mit einer dünnen Silberplatte ($\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{40}$ von der Stärke der zu plattirenden Metallplatte) bedeckt, beide Metalle nun bis zum Glühen erhitzt, und dann durch Schlagen aneinander befestigt. Schliesslich lässt man die glühende Platte noch durch ein Walzwerk gehen. — Die aus solchen Metallplatten verfertigten Gegenstände werden jedoch durch die galvanisch versilberten immer mehr verdrängt.

5) Ueber galvanische Versilberung siehe unter den Cyanverbindungen des Silbers.

Mischungsgewicht des Silbers. Siehe S. 384.

VI. Gruppe.

Zinn, Platin, Iridium und Osmium.

Die Metalle der bisher beschriebenen fünf Gruppen tragen sämmtlich einen entschieden monodigen Charakter. Ihre hauptsächlichsten Verbindungen mit den elektronegativen Monoden und Dioden lassen sich, wenn p den elektropositiven Bestandtheil, das Metall, n das elektronegative Monod und n′ das elektronegative Diod bezeichnet, durch die Formeln: p n und p_2 n′ ausdrücken. Keiner der Verbindungen dieser Metalle mit den elektronegativen Monoden entspricht die Formel: p n_2 oder p n_3.

Von den Metallen der sechsten Gruppe, dem Zinn, Platin, Iridium und Osmium, existiren aber neben den Verbindungen der Formeln: p n und p_2 n′ (wenn wir dieselbe Bezeichnung wie oben einführen) noch Verbindungen, welche durch die Formeln: (p_2) n_4 u. (p_2) n'_2 bezeichnet werden müssen, und zwar wird sich herausstellen, dass hier gerade die Verbindungen der Formeln: (p_2) n_4 und (p_2) n'_2 die beständigsten und gewöhnlichsten sind.

Dasjenige Metall, welches vor Allen den Charakter dieser Gruppe documentirt, ist das Zinn. Dasselbe verbindet sich z. B. mit dem Chlor nach zwei Verhältnissen. Die eine der Verbindungen, das Zinnchlorür, ist in ihrem

chemischen Verhalten das vollkommenste Analogon der Chlorüre der monodigen Metalle und wir geben ihr daher die Formel: Sn Cl (Sn von *Stannum*, Zinn). Die zweite Verbindung enthält die doppelte Menge Chlor und könnte daher durch die Formel: $Sn\ Cl_2$ bezeichnet werden; allein wir werden sehen, dass diese Verbindung in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten das vollkommenste Analogon des Siliciumchlorids: $Si\ Cl_4$ und Siliciumfluorids: $Si\ F_4$ ist, und sind daher veranlasst, die Formel: $Sn\ Cl_2$ zu verdoppeln und in $(Sn_2)\ Cl_4$ abzuändern, da in dieser Verbindung, sowie in der Verbindung derselben mit andern Chlorüren, immer ein Doppelmischungsgewicht Zinn einem Mischungsgewicht des diodigen Siliciums aequivalent ist. Würden wir das Mischungsgewicht des Zinns verdoppeln, so würde die Formel des Zinnchlorids: $Sn\,Cl_4$; aber da dann die Formel des Zinnchlorürs in: $(Sn^1/_2)\ Cl$ übergehen würde, so ziehen wir die Formel: $(Sn_2)\ Cl_4$ der einfachen Formel: $Sn\ Cl_4$ vor.

Auf ganz ähnliche Verhältnisse werden wir beim Platin, Iridium und Osmium stossen und wir betrachten daher die Metalle dieser sechsten Gruppe als elektropositive Diode. Ausser den 4 Metallen dieser Gruppe existiren noch mehrere andere, bei welchen der diodige Charakter in noch höherem Grade ausgesprochen ist. Aus methodologischen Gründen aber werden wir diese Metalle erst als achte Gruppe in Betrachtung ziehen und an die sechste Gruppe die elektropositiven Triode als siebente Gruppe anreihen.

Die Metalle der sechsten Gruppe, welche wir nach ihrem wichtigsten Repräsentanten die Zinngruppe nennen wollen, unterscheiden sich von den Metallen der fünf bis jetzt beschriebenen Gruppen zunächst durch die Existenz der Chloride und Oxyde der Formeln: $(Me_2)\ Cl_4$ und $(Me_2)\ O_2$ und ihrer Analoga. — Die Sulfüre: $Me_2\ S$ und Sulfide: $(M_2)\ S_2$ verhalten sich gegen Lösungen von Hydriumsalzen indifferent. — Behandelt man daher z. B. die Lösungen von Zinnchlorür und Zinnchlorid mit Hydriumsulfür, so entstehen auch bei Gegenwart von Hydriumsalzen Niederschläge von Zinnsulfür und Zinnsulfid und ähnlich verhalten sich die übrigen Metalle dieser Gruppe. Durch dieses Verhalten schliesst sich die Zinngruppe an die Silbergruppe an. Wesentlich aber unterscheiden sich die Metalle der Zinngruppe von denen der Silbergruppe dadurch, dass die Niederschläge, welche durch Behandlung der wässrigen Chloride dieser Metalle (sowie der ihnen analogen Verbindungen) mittels Hydriumsulfür entstehen, beim Zufügen von löslichen Sulfüren, z. B. Ammoniumsulfhydrat, in Wasser lösliche Sulfosalze liefern. Hat man daher in einer wässrigen mit Hydriumsalz versetzten Lösung neben Metallen der Silbergruppe auch Metalle der Zinngruppe in einer Verbindung, in welcher sie mit dem doppelten Mischungsgewicht enthalten sind, also z. B. als Chloride, so lassen sich dieselben dadurch von den Metallen der Silbergruppe trennen, dass man die Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniumsulfhydrat versetzt. Hierdurch werden die Metalle der Silbergruppe als unlösliche Sulfüre ausgefällt, während die Metalle der Zinngruppe in Form von Sulfosalzen in Lösung bleiben, und also durch Filtriren von den unlöslichen Sulfüren getrennt werden können.

Zinn.

Mgt: 58 = Sn; Atgt: 58 = [*Sn*].

Syn. **Stannum.**

Vorkommen. Das Zinn gehört zu den weniger verbreiteten und verhältnissmässig in nur geringer Menge vorkommenden Elementen. Im isolirten Zustand ist es noch nicht gefunden worden. Hauptsächlich kommt es als Oxyd, Zinnstein, vor. Ausserdem findet es sich noch, jedoch nur sehr selten, als Zinnkies, eine Verbindung von Zinn mit Schwefel und andern Metallen. Der Zinnstein liefert das ausschliessliche Material zur Gewinnung des Zinns.

Gewinnung. Die Metallurgie des Zinns ist sehr einfach. Der zerkleinerte, durch Waschen und Rösten von fremden Beimengungen befreite Zinnstein wird in Schacht- oder Flammöfen mit Kohle und Zuschlag geschmolzen, und das erhaltene Zinn durch aussaigerndes Umschmelzen bei gelinder Hitze gereinigt. — Das englische Kornzinn und ostindische Zinn, welches letztere gewöhnlich Bankazinn genannt wird, ist sehr rein. (Die Verunreinigungen bestehen in geringen Mengen von Blei, Kupfer, Arsen etc.).

Chemisch reines Zinn erhält man durch Reduction von reinem Zinnoxyd mittels Kohle und einem geeigneten Flussmittel in Tiegeln oder durch Elektrolyse von reinen Zinnsalzen.

Geschichte. Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Eigenschaften. Das Zinn ist fast silberweiss, starkglänzend, härter als Blei, aber viel weicher als Silber, von 7,89 specifischem Gewicht. Es ist sehr leicht in prismatischen Krystallen zu erhalten; doch sollen auch Würfel beobachtet sein. Das Zinn wäre demnach dimorph, wofür auch viele seiner Eigenschaften sprechen. Das Zinn schmilzt bei 230° und ist in der Weissgluth flüchtig. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es hämmerbar und lässt sich zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen (unächtes Blattsilber, Zinnfolie oder Stanniol). Auch lässt es sich zu Drähten ausziehen, welche jedoch nur sehr geringe Festigkeit besitzen. Bei 200° ist es so spröde, dass es sich pulvern lässt. In Stangenform gegossenes Zinn knirrscht beim Biegen, was von dem krystallinischen Gefüge herrührt, welches dem erstarrten Zinn eigen ist. (Schreien des Zinns). Wird Zinn längere Zeit mit der Hand berührt, so tritt ein höchst unangenehmer Geruch auf. Dieser ist aber nicht dem Zinn an sich eigen, sondern den Salzen, welche durch die Einwirkung der Hautausdünstung auf das Zinn entstehen.


Fig. 164.

Eine sehr schöne Krystallisation von Zinn erhält man, wenn man in eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür ein nur mit einigen Tropfen angesäuertes Wasser enthaltendes Diaphragma bringt, Fig. 164, und in dieses ein Zinkstück stellt, an welchem ein Kupferdraht befestigt ist, welcher umgebogen in die Zinnsalzlösung reicht. Unter gewissen Umständen (Concentration und Temperatur) setzen sich die prismatischen Krystalle in sehr regelmässigen Winkeln an einander an. — Sehr einfach lassen sich die prismatischen Kry-

stalle des Zinnes auch noch dadurch erhalten, dass man in eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür: Zn Cl, einen Zinnstab steckt und nun reines Wasser langsam zufliessen lässt, so dass sich zwei Schichten bilden. Schon nach wenigen Augenblicken bemerkt man, dass sich an dem Theil des Zinns, welcher sich in dem Zinnchlorür befindet, Zinnkrystalle ansetzen, während an dem Theil des Zinns, welcher sich in der Wasserschicht (oder besser in der verdünnten Zinnchlorürlösung) befindet, unter Bildung von Zinnchlorür Zinn aufgelöst wird.

Es mag hier bemerkt sein, dass auf analoge Weise auch andere Metalle in krystallinischem Zustande erhalten werden können.

Bei gewöhnlicher Temperatur verhält sich das Zinn gegen Oxygen ganz indifferent; auch bei Gegenwart von Wasser und Carbondioxyd wird es kaum angegriffen. Bei niederer Temperatur geschmolzen, bleibt ebenfalls die Oberfläche metallisch, bei weiterm Erhitzen beginnt aber Oxydation und wird die Temperatur so hoch gesteigert, dass das Zinn zu verdampfen beginnt, so verbrennt es wie das Zink mit glänzend weisser Flamme zu Zinnoxyd, dem Analogon des Siliciumdioxyds.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt das Zinn nicht auf das Wasser ein. In starker Glühhitze wird aber das Wassergas unter Bildung von Zinnoxyd und Entwicklung von Hydrium zersetzt.

Gegen verdünnte Lösungen von Hydriumsalzen verhält sich das Zinn bei gewöhnlicher Temperatur indifferent; bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft aber entstehen unter Mitwirkung des Oxygens derselben unter Wasserbildung die entsprechenden Zinnsalze: 2 Sn u. 2 H Cl u. O geben H_2O u. 2 Sn Cl. — Die Bildung der Zinnsalze auf diese Weise geht jedoch nur sehr langsam vor sich, viel weniger schnell als diess beim Kupfer, Blei etc. der Fall ist. (Aus diesem Grunde eignet sich das Zinn sehr gut zu Küchengeräthen und ebendeshalb giebt man eisernen und kupfernen Geräthen einen schützenden Ueberzug von Zinn: Verzinnunng). — Aus concentrirten Lösungen der Hydriumsalze wird durch Zinn besonders beim Erwärmen das Hydrium deplacirt. — Die leichter reducirbaren oxygenhaltigen Salze z.B. Hydriumsulfat werden unter Bildung der entsprechenden Zinnsalze theilweise reducirt; so entsteht z. B. wenn Zinn mit Hydriumsulfat erhitzt wird, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd Zinnsulfat: 2 Sn u. 2 H_2 S O_4 geben 2 H_2O u. S O_2 u. Zn_2 S O_4.

Ganz eigenthümlich ist das Verhalten des Zinns gegen gewisse Nitrate, z. B. Hydrium-, Kupfer- oder Silbernitrat. Uebergiesst man Zinn mit Hydriumnitrat, so tritt alsbald eine höchst energische Reaction ein, indem sich das Zinn unter lebhafter Entwicklung von Nitrogendioxyd zu Zinnoxyd oxydirt. Aehnlich ist der Vorgang, wenn man angefeuchtetes Kupfer- oder Silbernitrat in Stanniol einwickelt; auch hier tritt nach kurzer Zeit eine stürmische Entwicklung von Nitrogendioxyd ein.

Wird metallisches Zinn mit der Lösung der Hydrate der Natriumgruppe, z. B. mit Natriumhydrat gekocht, so entsteht unter Entwicklung von Hydrium eine Lösung von Natriumstannat: Na_2 (Sn_2) O_3. Das Zinn zeigt also auch in dieser Beziehung ein ähnliches Verhalten wie das Silicium.

Leitet man über erhitztes Zinn Hydriumchlorür, so entsteht unter Ent-

wicklung von Hydrium eine Chlorverbindung des Zinns, welche sich in jeder Beziehung als das Analogon der gewöhnlichen Chlorüre: Me Cl erweist. Wir nennen daher, wie oben schon bemerkt, diese Verbindung Zinnchlorür und geben ihr die Formel: Sn Cl.

Mit Chlor vereinigt sich das Zinn direct und unter gewissen Umständen mit Feuererscheinung. Die daraus hervorgehende Verbindung enthält doppelt so viel Chlor als die vorige, das Zinnchlorür, und ist das vollkommenste Analogon des Siliciumchlorids. Wir geben daher dieser Verbindung die Formel: $(Sn_2)\ Cl_4$ und nennen sie Zinnchlorid. Es ist demnach hier das Zinn nach einem Doppelmischungsgewicht, welches wir sein grosses Aequivalent nennen könnten, mit einem Mgt. Silicium aequivalent.

a. Zinn und die elektronegativen Monode.

Zinnchlorür: Sn Cl; Einfachchlor-Zinn: [*Sn Cl*]. Man erhält dasselbe durch Erhitzen von Zinn in einem Strome von trocknem Hydriumchlorür in einem Destillationsapparat. Das Hydrium entweicht gasförmig und das Chlorür destillirt in die Vorlage über.

Das Zinnchlorür schmilzt schon bei 250° und ist bei anfangender Rothgluth gasförmig. Das geschmolzene Salz erstarrt zu einer weissen krystallinischen Masse. — Es ist in Wasser leicht löslich; aus der Lösung schiessen Krystalle, vierseitige Prismen der Formel: $Sn\ Cl + H_2O$ an. Man erhält dieselben einfach unter Entwicklung von Hydrium durch Behandeln von Zinn mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Hydriumchlorür in der Hitze und durch Abdampfen der erhaltenen Lösung bis zur Krystallisation. Die Krystalle geben das Wasser schon bei 100° ab. Durch weiteres Erhitzen kann dann das Chlorür als Sublimat erhalten werden.

Das Zinnchlorür erleidet sowohl in fester Form als in wässriger Lösung durch den Einfluss des Oxygens der Luft eine Zersetzung, indem sich zunächst weisses unlösliches Zinnhydrat und Zinnchlorid bildet: 4 Sn Cl u. O u. H_2O geben 2 Sn H, O u. $(Sn_2)\ Cl_4$. (Das Zinnhydrat geht durch weitere Aufnahme von Oxygen in sogenanntes Zinnoxydhydrat über). In diesem Verhalten des Zinnchlorürs zum Oxygen bei Gegenwart von Wasser liegt der Grund, weshalb sich Zinnchlorür, welches längere Zeit mit der Luft in Berührung war, nicht mehr vollständig in Wasser löst, sondern einen weissen unlöslichen Rückstand hinterlässt, so wie dass sich eine Lösung von Zinnchlorür nach und nach trübt, wenn sie nicht unter vollständigem Luftausschluss aufbewahrt wird. — Versetzt man die trübe Lösung mit Hydriumchlorür, so wird sie wieder klar, da dadurch das Zinnhydrat wieder in Zinnchlorür übergeführt wird: Zn H, O u. H Cl giebt H_2O u. Sn Cl. Eine solche Lösung enthält aber neben dem Zinnchlorür noch dass unter dem Einflusse des Oxygens entstandene Zinnchlorid. Um auch dieses letztere wieder in Chlorür überzuführen, hat man nur die Lösung mit metallischem Zinn (Staniol) zu digeriren. Das Zinn entzieht dem Chlorid die Hälfte des Chlors, wodurch sowohl das Zinn als das Chlorid in Chlorür übergeführt wird.

Wie das Zinnchlorür begierig Oxygen aufnimmt und dadurch theilweise

in Zinnchlorid verwandelt wird, indem sich das durch Oxygen deplacirte Chlor mit einem andern Antheil des Chlorürs vereinigt, so geht es in Berührung mit Chlor oder solchen Chlorverbindungen, welche Chlor leicht abgeben, und zwar in diesem Falle vollständig, in Zinnchlorür über.

Durch diese Eigenschaft wird das Zinnchlorür zu einem ausgezeichneten Reductionsmittel, da dadurch vielen Körpern das Oxygen oder Chlor theilweise oder ganz entzogen werden kann. Fügt man z. B. zu der Lösung von Hydrargochlorür: Hg Cl (Sublimat) nach und nach eine Lösung von Zinnchlorür, so entzieht dasselbe dem Hydriumchlorür zunächst nur die Hälfte des Chlors, wodurch das Hydrargidchlorür in Hydrargochlorür, das Zinnchlorür selbst aber in Zinnchlorid übergeht: 4 Hg Cl u. 2 Sn Cl geben 2 (Hg_2) Cl u. (Sn_2) Cl_4. Fügt man aber zu der Lösung von Hydrargidchlorür einen Ueberschuss von Zinnchlorür, so wird dem ersteren das Chlor vollständig entzogen; es scheidet sich graues metallisches Quecksilber aus und in Lösung befindet sich nur Zinnchlorid mit dem Ueberschuss des Zinnchlorürs: 2 Hg Cl u. 2 Sn Cl geben (Sn_2) Cl_4 u. 2 Hg.

Interessant ist ferner das Verhalten von Schwefeldioxyd gegen Zinnchlorür. Behandelt man nämlich eine wässrige Lösung von Zinnchlorür mit Schwefeldioxyd, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von Zinnsulfid und Zinnoxyd besteht und in Lösung befindet sich nur Zinnchlorid. Das Endresultat der Reaction veranschaulicht folgendes Schema: 12 Sn Cl u. 2 S O_2 geben (Sn_2) S_2 u. 2 (Sn_2) O_2 u. 3 (Sn_2) Cl_4. (Der entstandene Niederschlag besteht jedoch strenggenommen nicht aus einem Gemenge von Sulfid und Oxyd, sondern wahrscheinlich aus Hydriumsulfostannat: H_2 (Sn_2) $(S_2 O)$ und aus Hydriumstannat: H_2 (Sn_2) O_3. Ist in der Lösung neben Zinnchlorür zugleich Hydriumchlorür enthalten, so besteht der sich ausscheidende Niederschlag nur aus Zinnsulfid, da das Zinnoxyd sich mit dem Hydriumchlorür in Hydriumoxür und Zinnchlorid umsetzt: 12 Sn Cl u. 2 S O_2 u. 8 H Cl geben (Sn_2) S_2 u. 5 (Sn_2) Cl_4 u. 4 H_2 O.

Das Zinnchlorür findet in den Laboratorien (besonders als Reagens in der Analyse) häufig Anwendung; ausserdem ist es für die Färberei von grosser Wichtigkeit. Im Handel führt es den Namen Zinnsalz.

Das Zinnchlorür giebt mit andern Chlorüren wohl krystallisirbare Doppelchlorüre. Wir lassen hier nur die Formeln einiger folgen: $(H_4 N)_{1/2}$ $Sn_{1/2}$ Cl oder $(H_4 N)$ Sn, (Cl_2); $(H_4 N)$ Sn, (Cl_2) + $H_2 O$; K Sn, (Cl_2) + $H_2 O$; Ba Sn, (Cl_2) + 2 $H_2 O$; Sr Sn, (Cl_2) + 2 H_2 O.

Lässt man auf Zinnchlorür Ammoniakgas einwirken, so entsteht die Verbindung: 2 Sn Cl + $H_3 N$. Als Doppelchlorür aufgefasst geben wir der Verbindung die Formel: Sn Cl + (Sn H_3, N) Cl oder Sn (Sn H_3, N), (Cl_2).

Zinnchlorid: (Sn_2) Cl_4; Zweifachchlor-Zinn: [*Sn* Cl_2]. Das Chlor vereinigt sich mit dem Zinn direct zu dieser Verbindung. Stanniol z. B. entzündet sich nach einiger Zeit in Chlorgas und verbrennt unter rothem Funkensprühen zu Zinnchlorid. Man leitet über in einer Retorte erhitztes Zinn, Fig. 165, einen Strom von trocknem Chlorgas. Das als Gas auftretende Chlorid condensirt sich in der kalt gehaltenen Vorlage zu einer durch etwas über-

schüssiges Chlor gelb gefärbten Flüssigkeit. Von dem absorbirten Chlor wird die Flüssigkeit durch nochmaliges Rectificiren über Zinnfeile befreit.

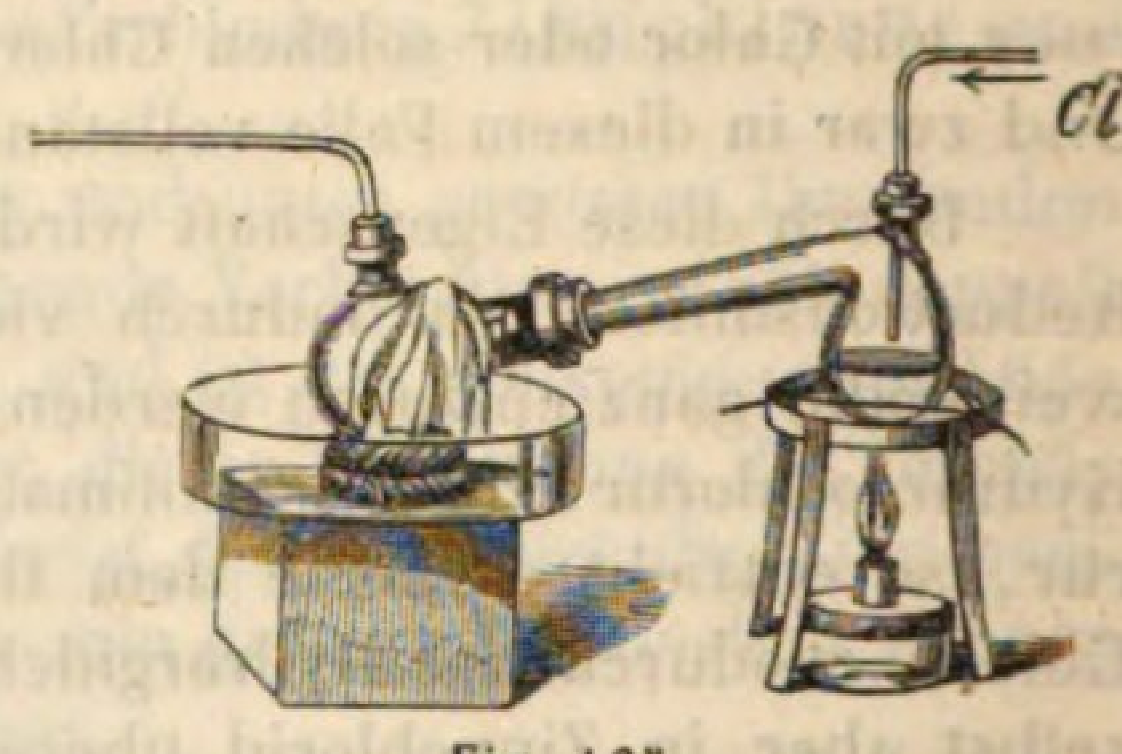


Fig. 165.

Das Zinnchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose sehr bewegliche, ätzende Flüssigkeit von 2,267 specifischem Gewicht. Wird bei — 20° noch nicht starr und raucht stark, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft und sich mit der Feuchtigkeit der Luft zu einer nicht flüchtigen Flüssigkeit vereinigt. Bei 115° siedet das Chlorid. Die Dichte seines Gases ist 129. Durch den directen Versuch wurde sie als 132,9 (auf Luft = 1 bezogen als 9,199) gefunden. Es sind also in dem Gase, wie es das Gesetz und die Regel verlangt, die 6 Volume der gasigen Bestandtheile auf 2 Volume condensirt: $\frac{2\,Sn + 4\,Cl}{2} = \frac{258}{2} = 129$, und 1 Mgt. entspricht daher 2 Volume des Gases.

Aus der Luft zieht das Zinnchlorid nach und nach Wasser an und erstarrt dadurch zu einer Krystallmasse, welche 5 Mgte. Wasser enthält: $(Sn_2)\,Cl_4 + 5\,H_2O$. Wir werden diese Verbindung sogleich näher besprechen.

Gegen Hydriumsulfat verhält es sich indifferent und kann damit ohne Zersetzung zu erleiden erhitzt werden. Durch Hydriumsulfür wird es erst beim Erhitzen unter Bildung von Hydriumchlorür in Zinndisulfid zersetzt. Mit Quecksilber in Berührung geht es nach und nach in Zinnchlorür über: $(Sn_2)Cl_4$ u. 4 Hg geben 2 Sn Cl u. 2 (Hg_2) Cl. — Werden die Dämpfe von Zinnchlorid mit Wasserdämpfen gemengt durch ein glühendes Rohr geleitet, so bildet sich Hydriumchlorür und in der Röhre setzen sich Krystalle von Zinnoxyd an: $(Sn_2)\,Cl_4$ u. 2 H_2O geben 4 H Cl u. $(Sn_2)\,O_2$.

Mit Wasser vereinigt sich das Zinnchlorid unter starker Erhitzung zu einer in Wasser löslichen Verbindung. Man betrachtet die Flüssigkeit, welche aus der Einwirkung von Wasser auf das Zinnchlorid hervorgegangen ist, einfach als eine Lösung des Chlorids in Wasser; es ist jedoch viel wahrscheinlicher, dass man es in diesem Falle mit einer Verbindung zu thun hat, deren Charakter durch die Formel: $H_2\,(Sn_2)\,Cl_4O$ oder besser: $H_2\,(Sn_2)\,((Cl_2)_2\,O)$ ausgedrückt ist, d. h. mit einem Stannat, in welchem 4 Mgte. des monodigen Chlors die Function von 2 Mgtn. des diodigen Oxygens haben. Nach dieser Auffassung nennen wir die in Wasser gelöste Verbindung H y d r i u m c h l o r o s t a n n a t.

Wird das Zinnchlorid mit ungefähr $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Wasser versetzt, so resultirt daraus eine krystallinische Salzmasse, welche in mehr Wasser leicht löslich ist. Wird die Lösung langsam eingedampft, so erhält man Krystalle, welche auf 1 Mgt. Zinnchlorid 5 Mgte. Wasser enthalten. Wir geben diesen Krystallen nach dem Obigen die Formel: $H_2\,(Sn_2)\,(Cl_2)_2O + 4\,H_2O$ und betrachten sie demnach als Hydriumchlorostannat mit 4 Mgtn. Krystallwasser. Die Krystalle sind an der Luft zerfliesslich. Ueber Schwefelsäure verlieren sie

2 Mgte. Wasser, so dass dem Rückstand die Formel: $H_2 (Sn_2) (Cl_2)_2 O + 2 H_2 O$ entspricht. Die atomistischen Formeln der beiden Verbindungen sind: [$Sn Cl_2 + 5 H O$] und [$Sn Cl_2 + 3 H O$]. Werden die Krystalle mit rauchendem Vitriolöl versetzt und das ganze im Destillationsapparat erwärmt, so geht in die Vorlage Zinnchlorid über und Hydriumsulfat bleibt zurück: $H_2 (Sn_2) (Cl_2)_2 O + 4 H_2 O$ u. $3 H_2 S O_4 + S O_3$ geben $4 (H_2 S O_4 + H_2 O)$ u. $(Sn_2) Cl_4$.

Die wässrige Lösung des Zinnchlorids, unseres Hydriumchlorostannats, wird einfach dadurch erhalten, dass man Zinn unter successiver Zugabe von Hydriumnitrat mit Hydriumchlorür behandelt: 2 Sn u. 4 H Cl u. $2 H N O_3$ geben $3 H_2 O$ u. N O u. $N O_2$ u. $H_2 (Sn_2) (Cl_2)_2 O$; oder durch Behandlung einer Lösung von Zinnchlorür mit Chlorgas: 2 Sn Cl u. 2 Cl u. $H_2 O$ geben $H_2 (Sn_2) (Cl_2)_2 O$.

Wird die wässrige Lösung des Hydriumchlorstannats mit Natriumhydrat versetzt, so bildet sich Natriumchlorür und ein weisser unlöslicher Niederschlag von Hydriumstannat: $H_2 (Sn_2) (Cl_2)_2 O$ u. $4 Na H, O$ geben 4 Na Cl u. $2 H_2 O$ u. $H_2 (Sn_2) O_3$.

Die Lösung des Hydriumchlorostannats findet unter den Namen: Zinnsolution, Zinncomposition, Physik in der Färberei Anwendung.

Wird die Lösung von Hydriumchlorostannat mit den Lösungen der Chlorüre vermischt und zur Krystallisation eingedampft, so werden krystallisirte Salze erhalten, die in jeder Beziehung die Analoga der Stannate oder Silicofluoride: $Me_2 Si F_6$ sind. Wir nennen daher diese Salze Stannochloride und geben ihnen die generelle Formel: $Me_2 (Sn_2) Cl_6$; als Analoga der Stannate: $Me_2 (Sn_2) O_3$ erhalten sie die Formel: $Me_2 (Sn_2) (Cl_2)_3$. Sie könnten daher auch Chlorostannate genannt werden. Stannochloride.

Ammoniumstannochlorid: $(H_4 N)_2 (Sn_2) Cl_6$; Ammonium-Zinnchlorid: [$(H_4 N) Cl, Sn Cl_2$]. Es schiesst aus der wässrigen Lösung in Oktaëdern an. — Vermischt man eine concentrirte Lösung von Ammoniumchlorür mit einer concentrirten Lösung von Hydriumchlorostannat, so scheidet sich das Salz als weisses Krystallmehl aus. — Das Salz findet unter dem Namen Pinksalz (von dem englischen Worte *pink*, rosenroth) in der Färberei Anwendung.

Kaliumstannochlorid: $K_2 (Sn_2) Cl_6$; Kalium-Zinnchlorid: [$K Cl, Sn Cl_2$], gleicht dem vorigen Salz vollkommen und krystallisirt ebenfalls in Oktaëdern.

Ausserdem sind noch folgende Salze dargestellt:

Natriumstannochlorid: $Na_2 (Sn_2) Cl_6 + 5 H_2 O$;
Strontiumstannochlorid: $Sr_2 (Sn_2) Cl_6 + 5 H_2 O$;
Bariumstannochlorid: $Ba_2 (Sn_2) Cl_6 + 5 H_2 O$ und
Magniumstannochlorid: $Mg_2 (Sn_2) Cl_6 + 5 H_2 O$.

Stannammonchlorid: $(Sn H_3, N)_2 Cl_4$. Zinnchlorid vereinigt sich direct mit Ammoniak zu einer pulverigen Verbindung, welche auf 1 Mgt. Zinnchlorid 2 Mgte. Ammoniak enthält. Die Verbindung lässt sich ohne Zersetzung zu erleiden sublimiren. Man wird vielleicht am besten thun, die-

selbe als ein Chlorid zu betrachten, dessen elektropositiver Factor Ammonium ist, in welchem 1 Mgt. Hydrium durch 1 Mgt. Zinn vertreten wäre. — Die Verbindung ist in Wasser löslich, nach längerer Zeit, schneller beim Erhitzen, findet unter Abscheidung von Hydriumstannat: $H_2 (Sn_2) O_3$ Zersetzung statt.

Aehnlich verhält sich das Zinnchlorid gegen Hydriumphosphür.

Zinnbromür: Sn Br; es ist in jeder Beziehung das Analogon des Chlorürs.

Zinnbromid: $(Sn_2) Br_4$. Leicht schmelzbare krystallinische Masse; ausserdem ganz dem Chlorid ähnlich.

Zinniodür: Sn I; gelbrothe Krystallnadeln dem Chlorür und Bromür ähnlich.

Zinniodid: $(Sn_2) I_4$, orangerothes krystallinisches Sublimat.

Zinnsilicofluorid: $Sn_2\ Si\ F_6$; schiesst aus der concentrirten wässerigen Lösung in sehr langen Säulen an.

Zinnfluorür: Sn F, wird durch Behandeln von Zinnhydrat mit wässrigem Hydriumfluorür und Eindampfen der erhaltenen Lösung in kleinen glänzenden Krystallen erhalten. In Wasser sehr leicht löslich, wird an der Luft durch den Einfluss des Oxygens zersetzt.

Zinnfluorid: $(Sn_2)_2 F_4$. — Dieses Fluorid ist noch nicht bekannt. Wird Zinnoxyd mit wässrigem Hydriumfluorür behandelt, so entsteht in Wasser lösliches Hydriumfluorostannat: $H_2 (Sn_2)(F_2)_2 O$(?) Wird die Lösung verdampft, so findet Zersetzung statt, es entweicht Hydriumfluorür unter Hinterlassung eines Rückstandes, welchem die Formel: $H_2 (Sn_2) (F_2) O_2$ entsprechen möchte.

Versetzt man die Lösung von Hydriumfluorostannat mit den Lösungen der Fluorüre, so werden beim Concentriren krystallisirte Salze erhalten, welche in jeder Beziehung die Analoga der oben beschriebenen Stannochloride sind. Wir nennen daher diese Verbindungen Stannofluoride. Ihre generelle Formel ist: $Me_2 (Sn_2) F_6$.

Ammoniumstannofluorid: $(H_4 N) Sn_2 F_6$; Ammonium-Zinnfluorid: [$(H_4 N) F, Sn F_2$]. Wird am besten durch Wechselzersetzung von Silberstannofluorid und Ammoniumchlorür erhalten. Aus der concentrirten wässrigen Lösung schiesst das Salz zuweilen in deutlichen Krystallen an.

Kaliumstannofluorid: $K_2 (Sn_2) F_6 + H_2 O$. Krystallisirt aus einer mit Hydriumfluorür versetzten Lösung von Kaliumstannat nach dem Concentriren in perlmutterglänzenden Blättchen oder in glänzenden körnigen Krystallen: $K_2 (Sn_2) O_3$ u. 6 H F geben 2 $H_2 O$ u. $K_2 (Sn_2) F_6 + H_2 O$. — Ausserdem sind noch folgende Salze dargestellt worden: $Na_2 (Sn_2) F_6$; $Li_2 (Sn_2) F_6 + 2 H_2 O$; $Ba_2 (Sn_2) F_6$ und $Ba_2 (Sn_2) F_6 + 3 H_2 O$; $Sr_2 (Sn_2) F_6 + 2 H_2 O$; $Ca_2 (Sn_2) F_6 + 2 H_2 O$; $Mg_2 (Sn_2) F_6 + 6 H_2 O$; $Mn_2 (Sn_2) F_6 + 6 H_2 O$; $Zn_2 (Sn_2) F_6 + 6 H_2 O$; $Cd_2 (Sn_2) F_6 + 6 H_2 O$; $Ni_2 (Sn_2) F_6 + 6 H_2 O$; $Cu_2 (Sn_2) F_6 + 4 H_2 O$;

$Pb_2 (Sn_2) F_6 + 3 H_2O$; $Ag_2 (Sn_2) F_6 + 4 H_2O$ und endlich ein den tetrodigen Silicaten analog zusammengesetzles Salz der Formel: $K_3 H, (Sn_2) F_8$.

b. Zinn und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Zinnhydrat: $Sn H, O$; Zinnhydrat: [*Sn O, HO*]. Wird auf die oben angegebene Weise erhalten. — Weisses amorphes Pulver; oxydirt sich ebenfalls sehr leicht höher, in feuchtem Zustand schon bei gewöhnlicher Temperatur. —

Wird das Zinnhydrat mit einer Lösung von Natrium- oder Kaliumhydrat behandelt, so entstehen in Wasser lösliche zinnhaltige Oxüre. Werden die Lösungen dieser Oxüre erhitzt, so scheidet sich metallisches Zinn aus und in der Lösung befindet sich nun Natrium- oder Kaliumstannat: $4 Na Sn, O$ u. H_2O geben $2 Na H, O$ u. $Na_2 (Sn_2) O_3$ u. $2 Sn$.

Mit Hydriumsalzen liefert das Zinnhydrat die entsprechenden Zinnsalze.

Zinnoxyd: $(Sn_2) O_2$; Zinnoxyd, Zinnsäure, Zinnsäureanhydrid: [*Sn O₂*]. Dieses Oxyd ist in seinem chemischen Verhalten in jeder Beziehung das Analogon des Siliciumdioxyds, genau so wie das Zinnchlorid das Analogon des Siliciumchlorids ist. Kommt als Zinnstein in der Natur im tetragonalen System krystallisirt vor. Er ist dunkelschwarz bis gelblich, durchscheinend, von 6,94 specifischem Gewicht. Der Zinnstein ist, wie oben schon bemerkt, das ausschliessliche Material zur Gewinnung des Zinns.

Künstlich wird das Zinnoxyd in Krystallen erhalten, wenn Zinnchloriddampf mit Wasserdampf gemengt durch glühende Röhren geleitet wird. Das sich in der Röhre absetzende Zinnoxyd ist farblos, stark glänzend und sehr hart, von 6,72 specifischem Gewicht. Die Form dieser Krystalle ist ein gerades rhombisches Prisma. Das Zinnoxyd ist daher dimorph.

Am einfachsten erhält man das Zinnoxyd durch Behandeln von Zinn mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Hydriumnitrat und darauffolgendem Glühen des dadurch erhaltenen weissen Körpers. Dieser letztere enthält neben den Bestandtheilen des Zinnoxyds noch Hydrium und Oxygen im Verhältniss, wie sie Wasser bilden. (S. weiter unten Stannylhydrat.) Durch Erhitzen wird er zersetzt. Es entweicht Wasser und das Zinnoxyd bleibt als strohgelbes amorphes Pulver zurück. — Ausserdem erhält man das Oxyd noch durch Erhitzen des Hydriumstannats.

Das Zinnoxyd wird bei jedesmaligem Erhitzen vorübergehend dunkelgelb oder braun gefärbt. Mit Kohle gemengt wird es in starker Glühhitze reducirt, ebenso wird aus ihm durch Hydrium und zwar ungefähr bei derselben Temperatur, bei welcher das Wassergas durch Zinn zersetzt wird, unter Wasserbildung das Zinn abgeschieden. — Gegen Hydriumsalze verhält es sich ganz indifferent. — Wird es mit Natrium- oder Kaliumhydrat geschmolzen, so entstehen in Wasser lösliche Salze, Stannate. Näheres weiter unten.

Mit Schwefel.

Zinnsulfür: Sn_2 S; Einfachschwefel-Zinn: [*Sn S*]. Zinn und Schwefel im geeigneten Verhältniss zusammengeschmolzen vereinigen sich unter Feuererscheinung zu einer stahlgrauen Masse. Das so erhaltene Sulfür kann mit Zinn in jedem Verhältniss zusammengeschmolzen werden. — Leitet man durch die Lösung eines Zinnsalzes Hydriumsulfür, so wird unter Bildung des entsprechenden Hydriumsalzes ein amorpher schwarzbrauner Niederschlag von Zinnoxysulfhydrat erhalten. Wird dasselbe erhitzt, so hinterbleibt unter Entwicklung von Wasser Zinnsulfür als schwarzes amorphes Pulver. — Gegen verdünnte Lösungen der Hydriumsalze verhält sich das Zinnsulfür indifferent, daher wird das Zinn aus seinen Salzlösungen auch bei Gegenwart von Hydriumsalzen als Zinnsulfür ausgefällt. Wird das Sulfür aber mit concentrirten Lösungen von Hydriumsalzen gekocht, so bildet sich unter Entwicklung von Hydriumsulfür das entsprechende Zinnsalz: Sn_2 S u. 2 H Cl geben 2 Sn Cl u. H_2 S.

Zinnsulfid: (Sn_2) S_2; Zweifachschwefel-Zinn: [*Sn S_2*]. Diese Verbindung ist in ihrem chemischen Verhalten das vollkommenste Analogon des Zinnoxyds; wie jenes mit den Oxüren die Oxystannate, so liefert dieses mit den Sulfüren die Sulfostannate. — Wird ein Gemenge von Zinnchloridgas und Hydriumsulfür durch eine schwachglühende Röhre geleitet, so bilden sich auf ganz analoge Weise, wie diess unter Zinnoxyd gezeigt wurde, neben Hydriumchlorür prächtig goldglänzende Flitter von Zinnsulfid: (Sn_2) Cl_4 u. H_2S geben 4 H Cl u. (Sn_2) S_2.

Durch directe Vereinigung von Zinn und Schwefel kann das Sulfid nicht ohne Weiteres erhalten werden. In starker Hitze spaltet sich nämlich das Zinnsulfid in Zinnsulfür und Schwefel; wir können daher annehmen, dass bei der Vereinigung von Zinn und Schwefel die freiwerdende Wärme so intensiv ist, dass auch bei Ueberschuss von Schwefel nicht das Sulfid, sondern nur das Sulfür auftritt. — Am einfachsten erhält man das Zinnsulfid, wenn man ein Gemenge von 4 Gwthn. feinzertheiltem Zinn, 3 Gwthn. Schwefelblumen und 2 Gwthn. Ammoniumchlorür in einem gläsernen Kolben oder Arzneifläschchen bei einer Temperatur, bei welcher sich der Schwefel zu verflüchtigen beginnt, mehrere Stunden lang erhitzt (am besten in einem Sandbade). Aus dem Gefässe entweichen Dämpfe von Ammoniak, Ammoniumsulfür, Ammoniumchlorür und Zinnchlorid und auf dem Boden des Gefässes findet sich das Zinnsulfid. Wir müssen annehmen, dass ein Theil des Chlors des Ammoniumchlorürs sich mit dem Zinn zu Zinnchlorid vereinigt und ein Theil des Schwefels mit dem Ammonium zu Ammoniumsulfür zusammentritt, welches dann mit dem Zinnchlorid in Wechselwirkung tretend sich mit demselben in Ammoniumchlorür und Zinnsulfid umsetzt. (Hiefür spricht besonders der Umstand, dass sich die Hauptmasse des Sulfürs mit einer schönen sublimatähnlichen Krystallisation bedeckt ist, welche nur aus der Zersetzung von gasförmigen Producten hervorgegangen sein kann. Aber diess schliesst nicht aus, dass ein Theil des Sulfids unter diesen Bedingungen durch directe Vereinigung von Zinn und Schwefel entstanden ist; denn wir können uns vorstellen, dass durch die

Gegenwart des in höhererer Temperatur flüchtigen Ammoniumchlorürs, die bei der Vereinigung von Zinn und Schwefel freiwerdende Wärme, indem ein Theil derselben durch das gasförmig werdende Ammoniumchlorür gebunden wird, so viel an ihrer Intensität verliert, dass sie der Bildung des Sulfids nicht mehr entgegen ist). — Besonders schön erhält man das Zinnsulfid durch Erhitzen eines Gemenges von 12 Gwthn. Zinn, 6 Gwthn. Quecksilber, 7 Gwthn. Schwefel und 6 Gwthn. Salmiak.

So bereitet besteht das Zinnsulfid aus bräunlichgelben bis goldgelben metallisch glänzenden Blättchen. In dieser Form ist es unter dem Namen Musivgold schon lange bekannt und findet zuweilen statt Bronzepulver Anwendung.

Im amorphen Zustand wird das Zinnsulfid erhalten, wenn man durch eine Lösung von Hydriumchlorostannat (die Lösung von Zinnchlorid in Wasser) Hydriumsulfür leitet, und den erhaltenen gelben Niederschlag glüht. Dem gelben Niederschlag entspricht die Formel: $H_2 (Sn_2) (S_2 O)$. Er wäre demnach als ein Hydriumsulfostannat zu betrachten und seine Entstehung erklärte sich daraus, dass bei der Einwirkung von Hydriumsulfür auf das Hydriumchlorostannat 2 Mgte. Schwefel die Function von 4 Mgtn. Chlor übernehmen: $H_2 (Sn_2) ((Cl_2)_2 O)$ u. $2 H_2 S$ geben $4 H Cl$ u. $H_2 (Sn_2) S_2 O$. Das Auftreten von Zinnsulfid durch Wärme ergiebt sich dann, da dabei immer Wasser auftritt, aus dem Schema: $H_2 (Sn_2) S_2 O$ giebt $H_2 O$ u. $(Sn_2) S_2$.

Wie schon oben bemerkt, liefert das Zinnsulfid mit den Sulfüren die den Oxystannaten entsprechenden Sulfostannate. Näheres über diese Salze siehe weiter unten.

c. Zinn und die elektronegativen Triode.

Ueber das Verhalten des Nitrogens zum Zinn fehlen bis jetzt alle nähern Angaben.

Mit Phosphor vereinigt sich das Zinn in höherer Temperatur zu einer silberweissen, blättrig krystallinischen Masse. Als gelbes Pulver entsprechend der Formel: $Sn_2 P_3$ wird es erhalten, wenn man auf Zinnchlorid Hydriumphosphür einwirken lässt und die daraus hervorgehende Verbindung mit Wasser behandelt.

Durch Zusammenschmelzen von Arsen mit Zinn entsteht, wenn das Zinn nicht zu sehr vorwaltet, eine weisse, spröde krystallinische Legirung.

Ebenso lässt sich Zinn und Antimon in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Die Legirung ist spröd, wenn auf 1½ Gwthe. Zinn nicht weniger als 1 Gwth. Antimon vorhanden ist, ausserdem ductil. Eine Legirung von 12 Gwthn. Zinn und 1 Gwth. Antimon wird zu Gefässen verarbeitet.

a. Monodiodsalze.

Die hieher gehörigen Salze sind im Ganzen sehr wenig untersucht.

Zinnchlorat: Sn Cl O_3; durch Behandeln von Zinnhydrat mit Hydriumchloratlösung erhalten. Zersetzt sich explosionsartig schon nach kurzer Zeit von selbst.

Zinniodat: Sn I O_3; wird durch Wechselzersetzung von Zinnchlorürlösung und Kaliumiodat als weisser Niederschlag erhalten. Zersetzt sich ebenfalls nach kurzer Zeit ohne äussere Veranlassung.

b. Didiodsalze.

Zinnsulfat: Sn_2 S O_4; schwefelsaures Zinnoxydul: [*SnO, SO*$_3$]. Entsteht bei der Wechselwirkung von Zinnhydrat und Hydriumsulfat neben Wasser. Aus der heiss gesättigten Lösung schiesst das Salz in Blättchen an. In Wasser sehr leicht löslich.

Zinncarbonate scheinen nicht existiren zu können. Beim Vermischen der Lösung eines Zinnsalzes mit der Lösung eines Carbonats scheidet sich unter Entwicklung von Carbondioxyd, Zinnhydrat aus.

Zinnsilicate werden als amorphe Niederschläge erhalten.

c. Tridiodsalze.

Zinnnitrat: Sn N O_3; salpetersaures Zinnoxydul: [*SnO, NO*$_5$]. Es wird am einfachsten durch Behandeln von Zinnhydrat mit Hydriumnitrat erhalten; entsteht auch bei der Einwirkung von sehr verdünntem Hydriumnitrat auf metallisches Zinn, hier jedoch unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumnitrat. (Der Process ist ganz dem Seite 216 beschriebenen ähnlich).— Das Zinnnitrat ist nur in wässriger Lösung bekannt. Beim Versuch, die Lösung zur Trockne zu verdampfen, findet Zersetzung statt, indem sich unter Entwicklung von Nitrogenoxyd das unten näher beschriebene Stannylhydrat abscheidet.

Zinnphosphate. Die hierher gehörigen Salze sind nicht näher untersucht. Sie treten als amorphe Niederschläge auf, wenn Zinnsalzlösungen mit Phosphatlösungen versetzt werden.

Ebenso werden die Arsenate, Sulfarsenate, Antimonate und Sulfantimonate als amorphe Niederschläge erhalten.

Zinnborat wird als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten; in der Hitze zu einem klaren Glase schmelzbar.

Stannate.

a. Oxystannate.

Wie oben schon erwähnt, entstehen durch Berührung von Zinnoxyd mit den geschmolzenen Oxüren oder Hydraten der Natriumgruppe Salze, welche sich in ihrem chemischen Verhalten eng an die Silicate anschliessen. Wir nennen dieselben Stannate; ihre generelle Formel ist: Me_2 (Sn_2) O_3. Als binäre Verbindungen aufgefasst, führt diese Klasse von Körpern den Namen

zinnsaure Salze: $[Me\,O, Sn\,O_2]$. Gegen die geschmolzenen Carbonate der Natriumgruppe verhält sich das Zinnoxyd indifferent und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Siliciumoxyd, welches mit denselben unter Deplacirung des Carbondioxyds die entsprechenden Silicate liefert.

Kaliumstannat: $K_2(Sn_2)O_3$; zinnsaures Kali: $[K\,O, Sn\,O_2]$. Ist in Wasser leicht löslich, aus der concentrirten Lösung schiessen rhombische Prismen an, welchen die Formel: $K_2(Sn_2)O_3 + 4\,H_2O$ entspricht.

Natriumstannat: $Na_2(Sn_2)O_3$; zinnsaures Natron: $[Na\,O, Sn\,O_2]$. Das Salz ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem; die gesättigte kalte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen. Beim Verdunsten der kalten Lösung schiessen schöne hexagonale Tafeln der Formel: $Na_2(Sn_2)O_3 + 4\,H_2O$ an.

Ammoniumstannat. Durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf das weiter unten beschriebene Hydriumstannat in Lösung zu erhalten. Beim Eindampfen scheidet sich eine gelatinöse Masse ab, welcher die Formel: $(H_4N)_2(Sn_2)O_3 + (Sn_2)O_2$ oder $(H_4N)_2(Sn_2)_2O_5$ entspricht.

Die übrigen Stannate sind in Wasser unlösliche amorphe Körper. Sie werden sämmtlich durch Wechselzersetzung von Kalium- oder Natriumstannatlösung mit den Salzlösungen der betreffenden Metalle erhalten. Von folgenden Stannaten wird die Angabe ihrer Formel genügen: $Ba_2(Sn_2)O_3 + 6\,H_2O$; $Ca_2(Sn_2)O_3 + 4\,H_2O$; $Cu_2(Sn_2)O_3 + 3\,H_2O$; $Zn_2(Sn_2)O_3 + 2\,H_2O$. Von grösserm Interesse dagegen ist das

Hydriumstannat: $H_2(Sn_2)O_3$; Zinnoxydhydrat, normales Zinnoxydhydrat, $_a$Zinnoxydhydrat, Zinnsäurehydrat: $[_aSn\,O_2 + H\,O]$. Es wird wie die übrigen unlöslichen Stannate durch Versetzen der Lösung eines Stannats mit einem Hydriumsalz als amorpher Niederschlag erhalten. Das Hydriumstannat tritt jedoch unter gewöhnlichen Umständen bei der Fällung nicht für sich auf, sondern in Verbindung mit 4 Mgtn. Hydriumoxür, so dass also seine Zusammensetzung ganz ähnlich derjenigen ist, welche aus den Formeln der so eben angeführten als Niederschläge erhaltenen Stannate hervorgeht. (Es ist in allen diesen Fällen im Auge zu behalten, dass die Fällung bei Gegenwart von überschüssigem geschmolzenen Hydriumoxür vorgenommen wird). Die Entstehung des Hydriumstannats z. B. aus der Wechselzersetzung einer Lösung von Kaliumstannat und Hydriumchlorür ergiebt sich aus dem Schema: $K_2(Sn_2)O_3 + mH_2O$ u. $2\,H\,Cl$ giebt $2\,K\,Cl$ u. $H_2(Sn_2)O_3 + 4\,H_2O$ u. $(m-4)\,H_2O$.

Ausserdem kann das Hydriumstannat noch durch Wechselwirkung eines Oxürs oder Hydrats der Natrium- und Calciumgruppe und der Lösung des oben S. 648 f. beschriebenen Hydriumchlorostannats: $H_2(Sn_2)Cl_4O$ erhalten werden; es übernehmen hierbei einfach 2 Mgte. Oxygen die Function der 4 Mgte. Chlor. Das sich ausscheidende Hydriumstannat tritt auch hier mit Hydriumoxür verbunden auf. Wendet man zur Fällung ein Hydrat der Natriumgruppe an, so ist in dem Niederschlag stets ein Theil des Hydriums durch das Metall des Hydrats vertreten. Am reinsten erhält man auf diese Weise das

Hydriumstannat, wenn man in die Lösung von Hydriumchlorostannat fein gepulvertes Calciumcarbonat einträgt. Die dabei stattfindende Reaction veranschaulicht folgendes Schema: $H_2(Sn)_2(Cl_2)_2O$ u. $4\ H_2O$ u. $2\ Ca_2CO_3$ geben $2\ CO_2$ u. $4\ Ca\ Cl$ u. $H_2(Sn_2)O_3 + 4\ H_2O$.

Das Hydriumstannat ist nach dem Trocknen eine glasige amorphe Masse. Beim Erhitzen spaltet es sich sehr leicht in Hydriumoxür und Zinnoxyd. Auch das in Wasser vertheilte Hydriumstannat erleidet beim Erwärmen eine tiefgreifende Veränderung, indem es in den weiter unten unter dem Namen Stannylhydrat beschriebenen Körper übergeht. Mit in Wasser gelöstem Kalium- und Natriumhydrat setzt es sich in die betreffenden Stannate und Hydriumoxür um: $H_2(S_2)O_3$ u. $2\ K\ H,\ O$ geben $2\ H_2O$ u. $K_2(Sn_2)O_3$. Ebenso entsteht durch Behandeln von Hydriumstannat, z. B. mit Kaliumcarbonat, unter Bildung von Kalium-Hydriumcarbonat oder unter Entwicklung von Carbondioxyd (letzteres ist besonders beim Erwärmen der Fall) lösliches Kaliumstannat.

Wird das Hydriumstannat mit wässrigem Hydriumchlorür behandelt, so entsteht eine klare Lösung. Die Untersuchungen sind nicht in der Weise geführt, dass sich über die in Lösung befindliche Verbindung etwas mit voller Sicherheit sagen liesse. Nehmen wir an, es würde bei der Einwirkung von überschüssigem Hydriumchlorür auf Hydriumstannat vollständige Umsetzung erfolgen, so wird daraus Hydriumoxür und eine stannatähnliche Verbindung resultiren, in welcher die 6 Mgte. Chlor die Function der 3 Mgte. Oxygen übernommen haben, und die Reaction könnte durch folgendes Schema veranschaulicht werden: $H_2(Sn_2)O_3$ u. $6\ H\ Cl$ geben $3\ H_2O$ u. $H_2(Sn_2)(Cl_2)_3$. Die Verbindung der Formel: $H_2(Sn_2)(Cl_2)_3$ oder $H_2(Sn_2)Cl_6$ könnte als Analogon des Hydriumsilicofluorids: H_2SiF_6 mit dem Namen Hydriumstannochlorid belegt werden. — Ist jedoch, wie in unserem Falle, bei der Einwirkung von Hydriumchlorür auf das Hydriumstannat ein Ueberschuss von Hydriumoxür zugegen, so wird es wahrscheinlich, dass unter dem Einfluss desselben die so eben besprochene Umsetzung nicht vollständig ist, dass sich also die Reaction durch das Schema: $H_2(Sn_2)O_3$ u. $4\ H\ Cl$ geben $2\ H_2O$ u. $H_2(Sn_2)(Cl_2)_2O$ ausdrücken liesse. Aus dieser Reaction sowie aus der Formel: $H_2(Sn_2)(Cl_2)_2O$ geht der Zusammenhang der Verbindung mit den Stannaten deutlich hervor, und um auszudrücken, dass in dem Stannat das Chlor die Function eines Antheils des Oxygens übernommen hat, kann die Verbindung Hydriumchlorostannat genannt werden.

Für die Ansicht, dass in der wässrigen Lösung Hydriumchlorostannat enthalten sei, spricht Folgendes. Wir sahen oben Seite 648, dass Zinnchlorid sich mit Wasser direct vereinigt und dass die daraus hervorgehende Verbindung in Wasser löslich ist. Wir gaben daher dieser Verbindung die Formel: $H_2(Sn_2)Cl_4O$ und nannten sie schon dort Hydriumchlorostannat; denn sicher ist in der Lösung weder Hydriumstannat, noch Hydriumchlorür, noch Zinnchlorid anzunehmen.* Zur Vergleichung der Reaction zwischen Hydrium-

* Es wird nicht nöthig sein, auf die ganz unwissenschaftlichen, unwahren, aber dennoch überall gebrauchten Ausdrücke „das Zinnhydrat ist in Salzsäure löslich" oder „das Zinnchlorid löst sich in Wasser" näher einzugehen.

stannat und Hydriumchlorür so wie zwischen Zinnchlorid und Hydriumoxür stellen wir hier die beiden diese Reactionen ausdrückenden Schemate zusammen:

$H_2(Sn_2)O_3$ u. $4\,H\,Cl$ geben $H_2\,(Sn_2)\,(Cl_2)_2\,O$ u. $2\,H_2O$
$(Sn_2)(Cl_2)_2$ u. $H_2\,O$ giebt $H_2\,(Sn_2)\,(Cl_2)_2\,O$.

Wird ferner die auf die eine oder andere Weise erhaltene Verbindung (unser Hydriumchlorostannat) mit viel Wasser verdünnt und diese Lösung erhitzt, so scheidet sich Hydriumstannat aus und in der Lösung befindet sich Hydriumchlorür. Diese Umsetzung veranschaulicht das Schema: $H_2\,(Sn_2)\,(Cl_2)_2\,O$ u. $2\,H_2O$ geben $4\,H\,Cl$ u. $H_2\,(Sn_2)\,O_3$. Wir sehen hieraus, dass schon der Einfluss der Massenwirkung so wie der Temperatur genügt, die Rückbildung in Hydriumstannat und Hydriumchlorür zu veranlassen. Wird eine concentrirte Lösung von Hydriumchlorostannat erhitzt, so findet diese Rückbildung nicht statt, und zwar kann diess nicht überraschen, da neben dem Niederschlag von Hydriumstannat eine concentrirte Lösung von Hydriumchlorür entstehen müsste, welche letztere, wie oben gezeigt wurde, mit Hydriumstannat in Berührung eben unser Hydriumchlorostannat liefert.

Bleibt die wässrige Lösung von Hydriumchlorostannat längere Zeit (mehrere Jahre) sich selbst überlassen, so geht in ihr eine merkwürdige Veränderung vor sich. Versetzt man nämlich eine solche Lösung mit Hydriumchlorür oder einem andern Hydriumsalz, so entsteht ein amorpher Niederschlag. Wir werden denselben weiter unten unter dem Namen Stannylchlorür kennen lernen.

Zinntetranitrat: $(Sn_2)\,(N\,O_3)_4$, salpetersaures Zinnoxyd: [$Sn\,O_2$, $2\,N\,O_5$]. Wird Hydriumstannat: $H_2\,(Sn_2)\,O_3$ mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Hydriumnitrat behandelt, so entsteht eine farblose Lösung, aus welcher beim Verdunsten seidenglänzende schuppenförmige Krystalle anschiessen, die auf 2 Mgte. Zinn die Bestandtheile zu 4 Mgtn. des hypothetischen Nitrogentrioxyds: $(N\,O_3)$ (nicht zu verwechseln mit dem Dinitrogentrioxyd: $N_2\,O_3$, welches wir oben der Kürze wegen ebenfalls Nitrogentrioxyd nannten) enthalten. Wir werden dieser Verbindung die Formel: $(Sn_2)\,(N\,O_3)_4$ beilegen und sie demnach als Analogon des Zinnchlorids: $(Sn_2)\,Cl_4$ betrachten. Es hätten demnach in dieser Verbindung die 4 Mgte. Nitrogentrioxyd dieselbe Function wie die 4 Mgte. Chlor in dem Zinnchlorid. Wir wählen für diese Verbindung, in Ermanglung einer bessern Bezeichnung, den Namen Zinntetranitrat, weil hierdurch wenigstens der Zusammenhang desselben mit den gewöhnlichen Nitraten angedeutet ist. Die Entstehung dieses Nitrats veranschaulicht folgendes Schema: $H_2\,(Sn_2)\,O_3$ u. $4\,H\,N\,O_3$ geben $3\,H_2O$ u. $(Sn_2)\,(N\,O_3)_4$.

Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich. Da wir aber Grund haben, die Verbindung als Analogon des Zinnchlorids zu betrachten, so können wir hier streng genommen nicht von einer einfachen Lösung sprechen, sondern wir müssen in der Lösung eine Verbindung der Formel: $H_2(Sn_2)\,(N\,O_3)_4\,O$ annehmen, also das Analogon des Hydriumchlorostannats: $(Sn_2)\,Cl_4$ u. H_2O giebt $H_2\,(Sn_2)\,Cl_4O$ und ähnlich hätten wir: $(Sn_2)\,(N\,O_3)_4$ u. H_2O giebt

$H_2 (Sn_2) (N O_3)_4 O$. Ob diese Annahme gerechtfertigt ist, muss erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Wird die durch Einwirkung von Hydriumnitrat auf Hydriumstannat erhaltene Lösung oder die Lösung der Krystalle in Wasser (wir können für diesen Fall eine einfache Lösung annehmen) mit einer Lösung von Natriumhydrat versetzt, so bildet sich Natriumnitrat und Zinnoxyd, welches sich aber im Momente seines Auftretens mit Hydriumoxür zu unlöslichem Hydriumstannat vereinigt: $(Sn_2) (N O_3)_4$ u. 4 Na H, O geben 4 $Na N O_3$ u. $H_2 (Sn_2) O_3$ u. H_2O.

Wird die Lösung des Zinntetranitrats erhitzt, so entsteht Hydriumnitrat und ein weisser amorpher Körper scheidet sich ab; er hat dieselbe quantitative Zusammensetzung wie das Hydriumstannat unterscheidet sich aber in seinem chemischen Verhalten wesentlich von demselben. Wir werden diesen Körper sogleich in nähere Betrachtung ziehen. Man kann annehmen, dass beim Erhitzen der wässrigen Lösung von Zinnnitrat mit 1 Mgt. desselben 3 Mgte. Hydriumoxür in Wechselwirkung treten, wodurch zunächst 4 Mgte. Hydriumnitrat und 1 Mgt. Hydriumstannat entstehen würden; da dieses letztere aber, wie oben schon bemerkt, in der Hitze eine Veränderung erleidet, so tritt es nicht als Stannat, sondern als das ihm isomere Stannylhydrat auf. Wir können daher die Reaction durch folgendes Schema veranschaulichen: $(Sn_2) (N O_3)_4$ u. 3 $H_2 O$ geben 4 H N O_3 u. $(Sn_2 O) O, H_2 O$.

Nach der Binärtheorie betrachtet man das Zinntetranitrat als ein Salz, bestehend aus 1 Atom Zinnoxyd: [$Sn\ O_2$] und 2 Atomen Salpetersäureanhydrid, giebt ihm demnach die Formel: [$Sn\ O_2$, 2 $N\ O_5$] und nennt es salpetersaures Zinnoxyd.

Zinndisulfat: $(Sn_2) (S O_4)_2$; schwefelsaures Zinnoxyd: [$Sn\ O_2$, 2 $S\ O_3$]. Wird Hydriumstannat mit einer wässrigen Lösung von Hydriumsulfat behandelt, so entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche beim Eintrocknen eine weisse amorphe Masse hinterlässt. Sie enthält auf 1 Doppelmgt. Zinn die Bestandtheile zu 2 Mgtn. Schwefeltetroxyd. Wir geben dieser Verbindung daher die Formel: $(Sn_2) (S O_4)_2$ und betrachten sie demnach als Analogon des Zinnoxyds, wonach wir annehmen, in dieser Verbindung hätten die 2 Mgte. des hypothetischen Schwefeltetroxyds dieselbe Function, welche dem Oxygen im Zinnoxyd zukommt. In Ermanglung eines bessern Namens nennen wir diese Verbindung Zinndisulfat. Die Entstehung veranschaulicht das Schema: $H_2 (Sn_2) O_3$ u. 2 $H_2 S O_4$ geben 3 $H_2 O$ u. $(Sn_2) (S O_4)_2$. — Das Zinndisulfat kann auch durch directe Behandlung von metallischem Zinn mit Hydriumsulfat erhalten werden. — Es ist in Wasser leicht löslich und verhält sich gegen Natriumhydrat wie das Zinntetranitrat. — Nach der Binärtheorie wird die Verbindung als ein Salz bestehend aus 1 Atom Zinnoxyd und 2 Atomen Schwefelsäureanhydrid betrachtet; ihre atomistische Formel ist: [$Sn\ O_2$, 2 $S\ O_3$].

Zinndichromat: $(Sn_2) ((Cr_2) O_4)_2$ (?). Wird eine Lösung von Zinnchlorid mit Kaliumchromat versetzt, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher nebenstehender Formel entsprechen möchte. Beim Glühen wird die Verbindung unter Oxygenentwicklung(?) verändert und nimmt eine violette Farbe

an. Der so erhaltene Körper ist ein Hauptbestandtheil der sogenannten *Pink-colour*, welche als hellrothe Farbe für Porzellan und Fayence Anwendung findet. —

Zinnstannat: $Sn_2(Sn_2)O_3$, Zinnsesquioxyd: [Sn_2O_3]. Wird die Lösung eines Gemenges von 2 Mgtn. Zinnchlorür und 1 Mgt. Zinnchlorid mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein amorpher Niederschlag, welcher als Zinnstannat betrachtet werden kann. Ausserdem wird es erhalten durch Behandeln einer Lösung von Zinnchlorür mit Ferridhydrat und wahrscheinlich auch, wenn eine Lösung von Zinnchlorür mit Kaliumstannat versetzt wird: 2 Sn Cl u. $K_2(Sn_2)O_3$ giebt 2 K Cl u. $Sn_2(Sn_2)O_3$. — Wird das Zinnstannat mit wässrigem Hydriumchlorür behandelt, so entsteht eine farblose Lösung, in welcher das dem Zinnstannat entsprechende Zinnstannochlorid anzunehmen ist: $Sn_2(Sn_2)O_3$ u. 6 H Cl geben 3 H_2O u. $Sn_2(Sn_2)(Cl_2)_3$. — Die Lösung des Zinnstannochlorids ist dadurch ausgezeichnet, dass sie mit Goldchloridlösung versetzt einen purpurrothen Niederschlag liefert. (Näheres hierüber weiter unten).

Man betrachtet das Zinnstannat in der Regel als eine besondere Oxydationsstufe des Zinns und nennt es nach seiner atomistischen Formel: Zinnsesquioxyd: [Sn_2O_3]. Die Verbindung hat jedoch in ihrem chemischen Verhalten nicht das Geringste mit den oben in der Eisengruppe beschriebenen Sesquioxyden gemein.

Stannylhydrat: $(Sn_2O)O, H_2O$ oder $(Sn_2O)H_2, O_2$ oder $H_2(Sn_2O)O_2$; Metazinnoxydhydrat, bZinnoxydhydrat, anomales Zinnoxydhydrat, [$_bSnO_2, HO$]; Metazinnsäurehydrat: [$Sn_5O_{10} + 5HO$]. Wird Zinn mit nicht zu verdünntem wässrigem Hydriumnitrat übergossen, so tritt alsbald eine stürmische Reaction ein; es entwickelt sich Nitrogendioxyd und zurückbleibt ein weisser amorpher Körper, der im Vacuum getrocknet auf 2 Mgte. Zinn 2 Mgte. Hydrium und 3 Mgte. Oxygen enthält und dessen Zusammensetzung daher durch die Formel: $H_2Sn_2O_3$ gegeben werden kann. Dieser Körper enthält also dieselben Bestandtheile und zwar in demselben Gewichtsverhältniss wie das Hydriumstannat, ist daher mit diesem isomer, unterscheidet sich aber in seinem chemischen Verhalten, wie wir sogleich sehen werden, ganz wesentlich von demselben. — Ausserdem erhält man die mit dem Hydriumstannat isomere Verbindung noch auf folgende Weisen: 1) durch Erhitzen der wässrigen Lösung von Zinnnitrat. (Siehe oben Seite 658); 2) durch Erhitzen der mit Hydriumnitrat versetzten Lösung von Hydriumchlorostannat. (Wir nehmen an, dass sich hier zunächst Zinntetrastannat bildet und es ist daher dieser Fall nahezu mit dem vorigen übereinstimmend); 3) wenn die Lösung von Kalium oder Natriumstannat der Luft ausgesetzt wird, wobei sich in demselben Maasse als sich Kalium- oder Natriumcarbonat bildet, die fragliche Verbindung abscheidet; und endlich 4). geht das in Wasser vertheilte Hydriumstannat beim Erhitzen bis zum Kochen in die isomere Verbindung über. Diese Umänderung erleidet das Stannat auch beim schwachen Erwärmen für sich. — Wir nennen die Verbindung einstweilen Stannylhydrat

und geben ihr die Formel: $H_2(Sn_2O)O_2$. Die Begründung sowohl des Namens als der Formel folgt sogleich.

Das Stannylhydrat ist in Wasser ganz unlöslich. Beim stärkern Erhitzen für sich spaltet es sich in Wasser und Zinnoxyd. — Wird es mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Hydriumchlorür übergossen, so entsteht zwar keine Lösung, wie dieses beim Hydriumstannat der Fall ist, sondern es entsteht eine Verbindung, die sich vielleicht am besten mit dem Stibylchlorür oder Stannyl-chlorid. Uranylchlorür vergleichen lässt und die wir daher Stannylchlorid nennen werden. — Das Stannylchlorid ist in hydriumchlorürhaltigem Wasser unlöslich und hierin liegt eben der Grund, weshalb durch Behandeln von Stannylhydrat mit einer Lösung von Hydriumchlorür, trotz der stattfindenden chemischen Reaction, keine Lösung erhalten wird. Wird aber das überschüssige Hydriumchlorür von dem entstandenen Stannylchlorid entfernt, z. B. durch Filtriren und nun das Stannylchlorür mit reinem Wasser behandelt, so erfolgt eine vollkommene Lösung desselben. — Dieselbe Lösung entsteht, wie oben schon erwähnt, wenn die wässrige Lösung von Hydriumchlorostannat lange Zeit sich selbst überlassen bleibt. — Fügt man zu der wässrigen Lösung des Stannylchlorids eine concentrirte Lösung von Hydriumchlorür, so erfolgt von Neuem eine Abscheidung von Stannylchlorür. (Denselben Effect haben ausser Hydriumchlorür noch verschiedene andere Salzlösungen). — Wird das Stannylchlorid bei mässiger Temperatur getrocknet, so bildet es eine amorphe durchscheinende gummiartige Masse, welche beim weitern Erhitzen unter Hinterlassung von Zinnoxyd Zinnchlorid liefert. — Die Analyse ergiebt zwar keine constante Zusammensetzung des auf die beschriebene Weise erhaltenen Chlorids, jedoch zeigt sich, dass sich in ihm das Oxygen und Chlor nach elektrischen Aequivalenten ergänzen, so dass sich seine Natur am besten durch die Formel: $(Sn_2O)(O_{1-n}(Cl_2)_n)$, worin n nahezu = 1, geben lassen möchte.

Das Stannylchlorid ist in Wasser löslich. Wird die Lösung mit viel Wasser verdünnt oder erhitzt, so findet Umsetzung statt, es bildet sich Hydriumchlorür und Stannylhydrat scheidet sich ab. Dieses Verhalten veranschaulicht das Schema: $(Sn_2O)(Cl_2)$ u. $2\,H_2O$ geben $2\,H\,Cl$ u. $H_2(Sn_2O)_2$.* — (Eine concentrirte Lösung von Hydriumchlorostannat: $H_2(Sn_2)Cl_4O$ wird durch Kochen nicht zersetzt und selbst in der sehr verdünnten Lösung entsteht erst beim Erhitzen eine Trübung. Hierdurch unterscheidet sich die wässrige Lösung des Hydriumchlorostannats wesentlich von der des Stannylchlorids). —

Versetzt man die Lösung des Stannylchlorids mit Kaliumhydrat, so entsteht Kaliumchlorür und Stannylhydrat scheidet sich ab: $(Sn_2O)(Cl_2)$ u. $2\,K\,H,O$ geben $2\,K\,Cl$ u. $H_2(Sn_2O)O_2$.

Die Untersuchungen über diese Verbindungen und Reactionen sind nicht in in der Weise geführt, dass sich über den eigentlich chemischen Charakter derselben etwas mit Sicherheit sagen liesse, da man bei den Untersuchungen statt mit dem Aufsuchen von Analogien immer sogleich mit atomistischen Specula-

* Wir nehmen der Einfachheit wegen hier wie bei allen folgenden Reactionen an, dass in dem Stannylchlorid 2 Mgte. Chlor enthalten seien. Die oben erwähnte Zersetzung des Stannylchlorids in der Hitze veranschaulicht unter dieser Annahme folgendes Schema: $2\,(Sn_2O)(Cl_2)$ geben $(Sn_2)Cl_4$ u. $(Sn_2)O_2$.

tionen bei der Hand war. Nach den bisher besprochenen Reactionen wird man am besten thun, diese Verbindungen mit den Seite 281 bis 291 betrachteten Stibylverbindungen in Zusammenhang zu bringen. Wir hätten darnach in den Stannylverbindungen als elektropositiven Factor ein Radical der Formel: (Sn_2O) anzunehmen und könnten dasselbe **Stannyl** nennen. Stannyl.

Das Verhalten des Kaliumhydrats oder des Wassers zur Lösung von Stannylchlorid lässt sich nach diesen Voraussetzungen dadurch erklären, dass wir annehmen, es entstehe bei der Reaction zunächst Stannyloxyd, welches sich aber im Momente seines Auftretens mit 1 Mgt. Hydriumoxür vereinige, woraus eben die Verbindung hervorgeht, welche wir Stannylhydrat: $H_2(Sn_2O)O_2$ nannten.

Fügt man zu der Lösung von Stannylchlorür Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag, aus welchem Ammoniak mit Hinterlassung von Stannylhydrat nur Silberchlorür aufnimmt (in Lösung überführt). (Unterschied der Lösung des Stannylchlorürs von der Lösung des Hydriumchlorostannats).

Wird die Lösung des Stannylchlorürs mit Hydriumsulfat versetzt, so bildet sich Hydriumchlorür und ein Niederschlag, welcher als **Stannylsulfat** betrachtet werden kann. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten bei der Behandlung von Stannylhydrat mit Hydriumsulfat. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich und wird durch dasselbe unter Bildung von Hydriumsulfat und Stannylhydrat zersetzt. Stannylsulfat.

Gegen Hydriumnitrat scheint sich das Stannylhydrat ganz indifferent zu verhalten.

Behandelt man Stannylhydrat mit einer Lösung von Kaliumhydrat, so entsteht eine in Wasser lösliche Verbindung. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn eine Lösung von Stannylchlorür mit überschüssigem Kaliumhydrat versetzt wird, indem sich auch hier das zuerst auftretende Stannylhydrat mit dem überschüssigen Kaliumhydrat vereinigt. (Kalium- und Natriumhydrat verhalten sich gegen das Stannylhydrat indifferent). Wird die durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Stannylhydrat entstandene wässrige Lösung der neuen Verbindung mit einer concentrirten Lösung von Kaliumhydrat versetzt, so scheidet sich ein körniger Niederschlag ab, der zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, welche sich aber wieder in Wasser löst. Die Zusammensetzung des Niederschlags kann durch die empirische Formel: $H_8K_2Sn_{10}O_{15}$ gegeben werden. Dividiren wir diese Formel durch 5, so geht sie in $H_{8/5}K_{2/5}(Sn_2O)O_2$ über, so dass der Niederschlag als ein Stannylhydrat betrachtet werden könnte, in welchem $\frac{2}{5}$ Mgte. Hydrium durch $\frac{2}{5}$ Mgte. Kalium vertreten wären. Auch liesse sich der Niederschlag als eine Verbindung von Hydriumstannyloxyd und Kaliumstannyloxyd betrachten: $4\ H_2(Sn_2O)O_2 + K_2(SnO)O_2$.

Ganz ähnlich wie das Kaliumhydrat verhält sich das Natriumhydrat gegen das Stannylhydrat. Dem dadurch erhaltenen Niederschlag entspricht die Formel: $H_{8/5}Na_{2/5}(Sn_2O)O_2$ oder $4\ H_2(Sn_2O)O_2 + Na_2(Sn_2O)O_2$.

Nach der Binärtheorie der Salze giebt man den so eben besprochenen Verbindungen die Formeln: $[KO,\ Sn_5O_{10} + 4\ HO]$ und $[NaO,\ Sn_5O_{10} + 4\ HO]$ und betrachtet sie demnach als Salze, in welchen an 1 Atom Oxür 1 Atom Säureanhydrid der Formel: $[Sn_5O_{10}]$ angelagert sei. Man nennt dieses

Säureanhydrid zum Unterschied von dem gewöhnlichen Zinnsäureanhydrid der Formel: $[Sn O_2]$ Metazinnsäure und betrachtet beide Anhydride als polymere Verbindungen. Die Salze, in welchen das Metazinnsäureanhydrid angenommen wird, werden metazinnsaure Salze genannt. Unser Stannylhydrat: H_2 $(Sn_2 O)$ O_2, welches wir als mit dem Hydriumstannat: H_2 (Sn_2) O_3 isomer annehmen, erhält bei Annahme des Metazinnsäureanhydrids die Formel: $[Sn_5 O_{10}, H O + 4 H O]$ und wird Metazinnsäurehydrat genannt. Wie das Metazinnsäureanhydrid als eine mit der gewöhnlichen Zinnsäure polymere Verbindung betrachtet wird, so nimmt man an, dass auch das Metazinnsäurehydrat: $[Sn_5 O_{10}, H O + 4 H O]$ oder $[Sn_5 O_{10} + 5 H O]$ und das gewöhnliche Zinnsäureanhydrid: $[Sn O_2 + H O]$ polymere Verbindungen sind.

Diese sogenannten metazinnsauren Salze (unsere Stannylverbindungen) zeigen jedoch nicht die geringste Analogie mit den gewöhnlichen Salzen. Erhitzt man diese Verbindungen nämlich, so verlieren sie zunächst ihr Wasser, und wird nun der Rückstand mit Wasser behandelt, so geht nur Kalium- oder Natriumhydrat in Lösung, während reines Zinnoxyd: (Sn_2) O_2 zurückbleibt.

Wird die Lösung des kaliumhaltigen Stannylhydrats mit überschüssigem Kaliumhydrat gekocht, so entsteht eine Lösung von gewöhnlichem Kaliumstannat. Das Stannylhydrat vorhält sich daher unter diesen Umständen genau wie das Hydriumstannat:

$$H_2 (Sn_2 O) O_2 \text{ u. } 2 KH, O \text{ geb. } 2 H_2 O \text{ u. } K_2 (Sn_2) O_3$$
$$H_2 (Sn_2) O_3 \text{ u. } 2 KH, O \text{ geb. } 2 H_2 O \text{ u. } K_2 (Sn_2) O_3.$$

b. Sulfostannate.

Kaliumsulfostannat: K_2 (Sn_2) S_3, sulfozinnsaures Kali: $[K S, Sn S_2]$. Entsteht beim Zusammenschmelzen von Kaliumsulfür und Zinnsulfid. Am einfachsten erhält man es durch Behandeln von Zinnsulfid mit einer wässrigen Lösung von Kaliumsulfhydrat: (Sn_2) S_2 u. 2 KH, S geben $H_2 S$ u. K_2 (Sn_2) S_3. Es ist in Wasser löslich.

Natriumsulfostannat: Na_2 (Sn_2) S_3. Wird wie das vorige Salz erhalten und ist demselben ganz ähnlich. — Beide Salze entstehen auch neben den entsprechenden Oxystannaten durch Behandeln von Zinnsulfid mit Kalium- oder Natriumhydrat, z. B.: 3 (Sn_2) S_2 u. 6 KH, O geb. 3 $H_2 O$ u. 2 K_2 (Sn_2) S_3 u. K_2 (Sn_2) O_3.

Ammoniumsulfostannat: $(H_4 N)_2$ (Sn_2) S_3. Entsteht wie das Kalium- und Natriumsulfostannat durch Behandeln von Zinnsulfid mit Ammoniumsulfhydrat. — Fügt man zu einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser (unserem Hydriumchlorostannat) Ammoniumsulfhydrat, so bildet sich zunächst ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid, welcher aber beim Versetzen mit noch mehr Ammoniumsulfhydrat wieder verschwindet, indem auch hier lösliches Ammoniumsulfostannat entsteht. — Dieses Verhalten ist für die Analyse von grosser Wichtigkeit, da hierauf eine Methode beruht, das Zinn von den bisher besprochenen Metallen zu trennen.

Wird die Lösung eines der so eben erwähnten Sulfostannate mit den Salzen der elektronegativen Metalle versetzt, so entstehen amorphe Niederschläge

der entsprechenden Sulfostannate, z. B.: K_2 (Sn_2) S_3 u. $Cu_2 S O_3$ giebt $K_2 S O_4$ u. Cu_2 (Sn_2) S_3.

Hydriumsulfostannat: H_2 (Sn_2) S_3 (?). Es entsteht durch Vermischen der Lösung eines Sulfostannats mit einem Hydriumsalz als amorpher gelber Niederschlag: $(H_4N)_2$ (Sn_2) S_3 u. 2 H Cl geb. 2 (H_4N) Cl u. H_2 (Sn_2) S_3. Beim Erwärmen des Hydriumsulfostannats entweicht Hydriumsulfür unter Hinterlassung von Zinnsulfid: H_2 (Sn_2) S_3 u. $H_2 S$ u. (Sn_2) S_2.

Legirungen.

Die Legirungen des Zinns sind für die Industrie theilweise von grosser Bedeutung.

Blei und **Zinn.** Beide Metalle schmelzen in allen Verhältnissen zusammen. Die Legirung ist härter als die einzelnen Metalle aber leichter schmelzbar. Eine Legirung aus 1 Gwth. Zinn und 1 Gwth. Blei schmilzt schon bei 240°. Aus dieser Legierung besteht das gewöhnliche Schnellloth.

Das zu Geräthen verarbeitete Zinn enthält gewöhnlich $\frac{1}{6}$ Gwth. Blei; es existiren darüber in den meisten Ländern verschiedene Verordnungen.

Zink und **Zinn.** Einige dieser Legirungen lassen sich zu sehr dünnen Blättchen ausschlagen. (Unechtes Blattsilber).

Kupfer und **Zinn.** Beide Metalle lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Die Legirung von 1 Mgt. Kupfer und 1 Mgt. Zinn ist tafelartig krystallinisch, weiss. — Das Kanonenmetall (Stückgut) enthält auf 10 Gwthe. Kupfer 1 Gwth. Zinn; das Glockenmetall auf 5 Gwthe. Kupfer 1 Gwth. Zinn; das stahlgraue sehr harte und sehr politurfähige Spiegelmetall auf 2 Gwthe. Kupfer 1 bis 6 Gwthe. Zinn. — Die antike Bronze zu Statuen ist eine Legirung von Kupfer mit wenig Zinn. Die neuere Statuenbronze enthält neben Zinn auch noch Zink; solche Legirungen schwanken zwischen 48 Gwthn. Kupfer, 11 Gwthn. Zink, 4 Gwthn. Zinn und 65 Gwthn. Kupfer, 31 Gwthn. Zink, 2 Gwthn. Zinn.

Eine Legierung von 90 Gwthn. Zinn, 9 Gwthn. Antimon und 1 Gwth. Kupfer ist fast silberweiss.

Quecksilber und **Zinn.** Aus diesem Amalgam besteht die Belegung der gewöhnlichen Spiegelgläser. Ein Blatt Zinnfolie wird auf einer ebenen Unterlage ausgebreitet, dieses 1 C. M. hoch mit Quecksilber übergossen, wodurch sich das Amalgam bildet. Gegen dieses wird nun das Spiegelglas angepresst, es entweicht das überschüssige Quecksilber, das Amalgam wird nach einiger Zeit krystallinisch, starr und haftet dann ziemlich fest an der Glasfläche. Es enthält ungefähr auf 4 Gwthe. Zinn 1 Gwth. Quecksilber.

Wie oben schon bemerkt, wird Kupfer und Eisen häufig verzinnt, um die daraus gefertigten Geschirre weniger leicht oxydirbar zu machen. Die blanken Gegenstände werden zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt und durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn oder durch Anreiben desselben mit einer Zinnschicht überzogen. Dabei wendet man, um die Oxydation der zu verzinnenden Flächen zu verhindern, Salmiak, Kolophonium, Borax oder das oben beschriebene Ammoniumzinkchlorür an.

Das Moiré auf verzinntem Eisenblech rührt von der krystallinischen Textur des Zinns her. Man erzeugt es durch Erhitzen des Bleches bis zum Schmelzen des Zinns und darauf folgendes rasches Abkühlen. Wird die Oberfläche nun mit Salzsäure übergossen, so tritt das krystallinische Gefüge deutlich hervor.

Mischungsgewicht des Zinns. Dasselbe wurde durch die Synthese des Zinnoxyds bestimmt. — Beim Oxydiren von 2,752 Grm. Zinn wurden 3,510 Grm. Zinnoxyd erhalten und es sind also mit 2,752 Grm. Zinn 0,758 Grm. Oxygen verbunden. Da wir nun aus der Formel des Zinnchlorids: $(Sn_2)\,Cl_4$ die Formel des Zinnoxyds als: $(Sn_2)\,O_2$ ableiteten, wonach in letzterem auf 1 Mgt. Oxygen 1 Mgt. Zinn angenommen wird, so berechnet sich aus obigen Zahlen das Mischungsgewicht des Zinns als: $\frac{2,752}{0,758} . 16 = 58$; denn, wenn mit 2,752 Gwthn. Zinn 0,758 Gwthe. Oxygen verbunden sind, so sind mit 1 Gwth. Oxygen $\frac{2,752}{0,758}$ und mit 16 Gwthn. = (1 Mgt.) Oxygen $\frac{2,752}{0,758} . 16$ $= 58$ Gwthe. Zinn verbunden.

Platin.

Mgt: 99 = Pt; Atgt: 99 = [*Pt*].

Syn. **Platina, Platinum.**

Vorkommen. Das Platin gehört zu den nur sehr sparsam in der Natur vorkommenden Metallen. Seine Hauptfundorte sind der Ural, Brasilien, Californien, Borneo und Domingo. Ausserdem enthält fast alles Silber, wie es in der Natur vorkommt, Spuren von Platin, so dass es in dieser Beziehung zu den ziemlich verbreiteten Metallen gezählt werden kann. — Es findet sich nur gediegen, aber stets in Begleitung mehrerer anderer ebenfalls sehr seltner Metalle. Man giebt denselben wohl den gemeinschaftlichen Namen Platinerzmetalle. Ihre speciellen Namen sind Iridium, Rhodium, Ruthenium und Osmium, wozu wir auch noch das oben Seite 591 beschriebene Palladium rechnen können. Das Platinerz wird in Gestalt kleiner, meist abgeplatteter Körner oder auch grösseren zackigen Klumpen von 17,7 specifischem Gewicht in Begleitung von Körnern von Gold, Osmium, Iridium, Chromeisen, Titaneisen, Hyacinthen, Spinellen etc. in den Platinsandlagern gefunden.

Gewinnung. Um aus den Erzen das Platin zu gewinnen, werden dieselben mit Königswasser behandelt. Das meiste Iridium und ruthenhaltige Osmium-Iridium bleibt als schwarzes Pulver zurück, während die entstandene rothbraune Lösung das Platin nebst den übrigen Metallen in Lösung enthält. Man versetzt diese Lösung mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumchlorür, worauf sich fast alles Platin als Ammoniumplatinchlorid ausscheidet. Durch Glühen dieses letzteren wird dann das Platin als weissgraue, schwammartige Masse (Platinschwamm) erhalten.

Geschichte. Das Platin ist erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Es wurde zuerst in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas beobachtet und erhielt wegen seines silberartigen Ansehens den Namen Platina (nach dem spanischen Diminutiv von *plata*, Silber). Als eigenthümliches Metall wurde es zuerst von *Wollaston* und *Scheffer* beschrieben. Ersterer machte sich um die Bearbeitung des Platins besonders verdient.

Eigenschaften. Die Farbe des compacten Platins steht zwischen stahlgrau und zinnweiss, im feinzertheilten Zustand ist es aschgrau bis schwarz. — Die Härte ist ungefähr die des Kupfers. Specifisches Gewicht: 21,5. Es ist sehr geschmeidig, zähe und lässt sich zu dem feinsten Draht ausziehen. Es gehört zu den strengflüssigsten Metallen, ist im gewöhnlichen Essenfeuer ganz unschmelzbar, nur in der Flamme des Knallgasgebläses und durch einen starken elektrischen Strom schmelzbar. Zum Schmelzen grösserer Massen von Platin bedient man sich der neuerdings von *Deville* construirten Gebläselampe. Diese Lampe besteht im Wesentlichen aus zwei Stücken von gebranntem Kalk, welche beide pfannenartig ausgehöhlt sind. Das eine dieser Stücke dient als Schmelzgefäss (Tiegel), das andere als Deckel. Der Deckel ist in seiner Mitte durchlöchert und in diese Oeffnung mündet die Düse eines Knallgasgebläses. — Es wurden mit dieser Vorrichtung in 42 Minuten 11 Kilogramm Platin (russische Platinmünzen) eingeschmolzen und dazu nicht mehr als 120 Liter Oxygen verbraucht. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt sublimirt das Platin und setzt sich in Tropfen an den Deckel des Tiegels an. Während des Schmelzens wird von dem Platin eine bedeutende Menge Oxygen aufgenommen, welches aber beim Abkühlen des Platins wieder entweicht. — (Wir können uns vorstellen, dass dem absorbirten Oxygen in dieser hohen Temperatur eine metallähnliche Natur zukommt, und dass somit das mit Oxygen gesättigte geschmolzene Platin, wie das mit Oxygen gesättigte Silber als eine Art Legirung zu betrachten ist). — In starker Rothgluth ist das Platin schweissbar, d. h. es lassen sich wie beim Eisen zwei Stücke durch Hämmern vereinigen. Das meiste compacte Platin wird durch Schweissen des Platinschwamms erhalten. Der Platinschwamm wird zunächst durch Pressen und Schlagen möglichst zusammengedrückt, hierauf in einem Tiegel bis zum Weissglühen erhitzt und nun auf dem Amboss mit dem Hammer bearbeitet.

Das Platin krystallisirt in Würfeln und Rhomboëdern.

Durch Glühen des sogenannten Platinsalmiaks (Ammonium-Platinchlorid: $[H_4N, Cl + PtCl_2]$ wird das Platin als graue schwammartige Masse erhalten und führt dann den Namen Platinschwamm.

Wird das Platin aus seinen wässrigen Lösungen ausgeschieden, so tritt es in der Regel als schwarzes amorphes Pulver auf und führt als solches den Namen Platinmohr. Am einfachsten wird dieser durch Reduction des Platinchlorids mittels metallischen Zinks oder durch Behandeln von Platinchlorür mit Kalilauge und Alkohol erhalten.

Das Platin kann auf keine Weise direct mit dem Oxygen vereinigt werden (wenn man nicht die oben erwähnte Legirung von Platin und Oxygen als

eine chemische Verbindung betrachten will), auch mit dem Chlor verbindet es sich nur langsam und ist überhaupt durch grosse Indifferenz gegen andere Stoffe ausgezeichnet. Von den Hydriumsalzen wird es beim Kochen nicht im geringsten angegriffen, durch Königswasser wird es aber schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen in Platinchlorid übergeführt. Ebenso sind die wässrigen Lösungen der Oxüre ohne Wirkung auf das Platin, von geschmolzenem Kaliumhydrat wird es aber unter Bildung von Kalium-Platinoxyd stark angegriffen. — Höchst interessant ist das Verhalten des Platins zum Silicium, indem sich beide Körper in der Hitze direct mit einander vereinigen. Silicium-Platin entsteht schon, wenn Platin in Berührung von Siliciumdioxyd oder Silicaten bei Gegenwart von Kohle oder Carbonmonoxyd erhitzt wird. (Dieses Verhalten ist beim Arbeiten mit Platingeräthen immer zu berücksichtigen).

Das Platin hat, wie die meisten festen Körper, in ganz besonders hohem Grade die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten. Dieselbe Quantität Platin wird um so mehr Gas verdichten, je grösser ihre Oberfläche ist, d. h. in je grösserer Vertheilung sich das Platin befindet. Durch Versuche wurde z. B. gefunden, dass 1 Raumtheil Platinmohr an 200 Raumtheile Oxygen absorbirt, verdichtet. Da nun das specifische Gewicht des Platinmohrs nur $\frac{3}{4}$ von dem des compacten Platins ist, so müssen die 200 Raumtheile Oxygen wenigstens auf $\frac{1}{4}$ Raumtheil condensirt, d. h. auf wenigstens 800 Atmohphären verdichtet sein. Aehnlich ist das Verhältniss bei andern Gasen. Die Gase werden aber nicht bloss verdichtet, sondern erhalten auch andere Eigenschaften. Da durch das Platin nicht bloss einfache Gase, sondern auch Gemenge von Gasen verdichtet werden, so können dadurch Reactionen eingeleitet werden, die ausserdem nicht statthaben würden. So entsteht, wie wir oben gesehen haben, durch den Contact eines Gemenges von Nitrogenmonoxyd und Hydriumgas (Seite 197) Ammoniak, aus einem Gemenge von Schwefeldioxyd und Oxygen (Seite 154) Schwefeltrioxyd.*

Bringt man Platinschwamm oder Platinmohr in ein Gemenge von Hydrium- und Oxygengas, so vereinigen sich beide Gase zu Wasser, aber dadurch wird so viel Wärme frei, dass das Platin glühend wird und das übrige Gasgemenge zur Explosion disponirt. — Lässt man Hydriumgas auf Platinschwamm strömen, so wird dasselbe verdichtet, es vereinigt sich mit dem vom Platin schon aus der Luft condensirten Oxygen zu Wasser, wodurch der Platinschwamm glühend wird und das nachströmende Hydrium entzündet. — *Döbereiner* machte zuerst diese Beobachtung und construirte die nach ihm benannte *Döbereiner*'sche Zündmaschine.

Wird Platinmohr mit Alkohol benetzt, so wird er glühend und entzündet den Alkohol. Alkoholdämpfe werden von ihm nach und nach oxydirt und in Essigsäure übergeführt.

Wie oben schon bemerkt, kommt diese eigenthümliche chemische Wirkung nicht nur dem feinzertheilten, sondern auch dem compacten Platin zu. Sehr gut

* Es sei hier bemerkt, dass sich in dieser Beziehung die übrigen Platinerzmetalle, auch Gold und Silber, ganz ähnlich wie das Platin verhalten.

lässt sich diess mittels des Figur 166 abgebildeten Apparates veranschaulichen. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einer mit verdünnter Schwefelsäure ganz erfüllten Röhre, in deren oberes Ende ein Paar Platinplatten, welche sich nach Aussen in Drähte fortsetsen, luftdicht eingelassen sind. Man verbindet die Drähte mit einer galvanischen Batterie, so dass die beiden Platten die Elektroden des Stromes bilden. Sobald sich so viel Gas entwickelt hat, dass das Niveau bis an's untere Ende der Platten gesunken ist, unterbreche man den Strom. Es beginnt nun sogleich an beiden Platten die Wiedervereinigung des Hydriums und Oxygens, was sich durch ein Steigen des Niveaus zu erkennen giebt und nach einiger Zeit sind die Gase wieder vollständig zu Wasser vereinigt.

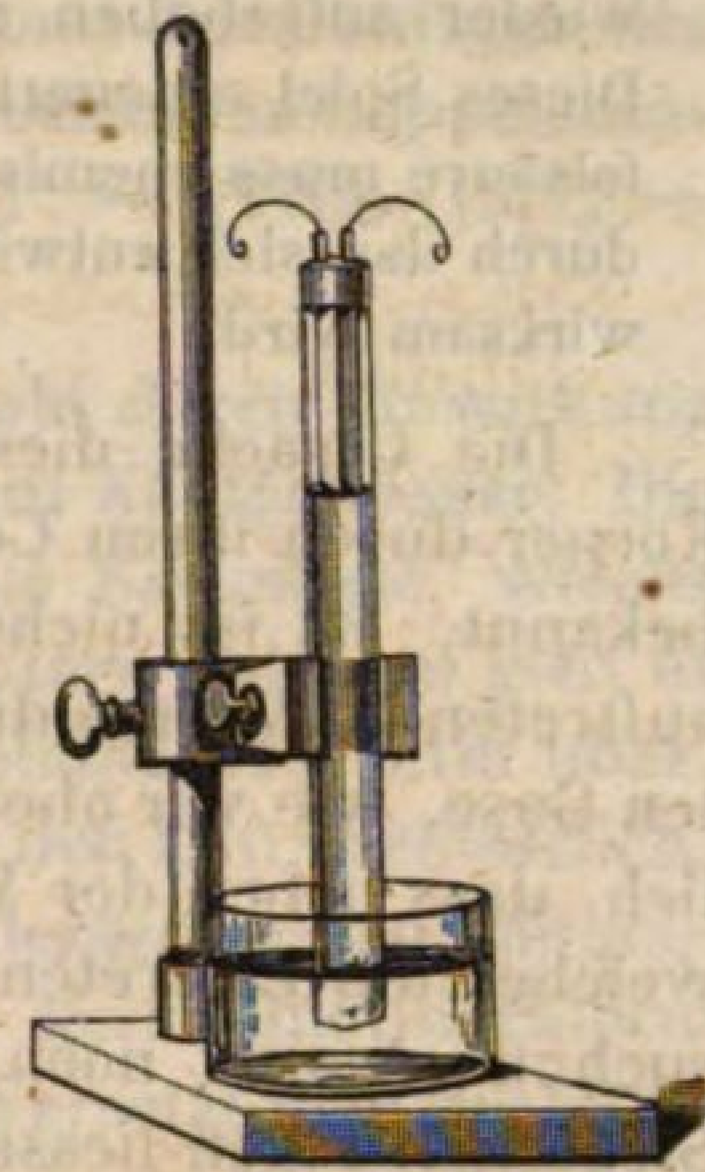


Fig. 166.

Bringt man die Elektroden unten im Cylinder an, so zeigt sich, nachdem derselbe durch Elektrolyse mit dem Gasgemenge gefällt ist, nach dem Oeffnen der Kette auch hier die Wiedervereinigung der Gase und somit ein Steigen des Niveaus im Cylinder. Lässt man den Apparat ruhig stehen, so findet man, dass die Wasserbildung auch dann noch andauert, wenn schon die beiden Elektroden ganz von der Flüssigkeit bedeckt sind. Es ist diess ein Zeichen, dass das Platin auch unter Wasser die vereinigende Eigenschaft besitzt, indem in Berührung mit demselben auch die vom Wasser absorbirten Gase zu Wasser zusammentreten.*

Sehr instructiv ist auch folgender Versuch: Man bringt auf den Boden eines Becherglases etwas Aether und stellt aufrecht in dasselbe ein erwärmtes, dünnes, handgrosses Platinblech. Dasselbe geräth dann nach kurzer Zeit in's Glühen und entzündet den Aether. Man bedeckt das Glas sogleich mit einer Glasplatte, worauf der Aether wegen Mangels an Oxygen erlischt. Beim jedesmaligen Lüpfen der Glasplatte erglüht das Blech von Neuem und entzündet den Aether, so dass dieser schöne Versuch beliebig oft hinter einander angestellt werden kann. — Auf einem ähnlichen Hergang beruht die *Davy*'sche Glühlampe.

Die *Döbereiner*'sche Zündmaschine: Sie besteht im Wesentlichen aus einem Glasgefäss, Figur 167, welches mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. Am Deckel dieses Gefässes ist eine Glasglocke befestigt, die unten offen ist und fast bis auf den Boden des Gefässes herabreicht. In der Glocke hängt an einem Kupferdraht ein Cylinder von reinem Zink. Die Luft in der Glocke kann man nach Belieben durch einen rechtwinklig durchbohrten Hahn ausströmen lassen. Der Oeffnung dieses Rohrs gegenüber befindet sich eine Metallröhre, in welcher sich ein Platinschwamm befindet. Wird nun der Hahn geöffnet, so steigt die Schwefelsäure in die Glocke und das sich am Zink entwickelnde Hydriumgas strömt gegen den Platinschwamm, entzündet sich und fährt fort zu brennen, bis der Hahn wieder geschlossen wird.** Das sich nach dem



Fig. 167.

* In diesem Verhalten findet auch das Auftreten von Elektricität in der sogenannten Gassäule seine Erklärung.

** Bei dem ersten Oeffnen des Hahnes bedecke man den Platinschwamm mit dem Finger und lasse das Gas so lange ausströmen, bis die Glocke mit reinem Hydrium gefüllt ist.

Schliessen entwickelnde Hydrium drückt das Niveau der Schwefelsäure in der Glocke nieder, so dass endlich die Berührung des Zinks mit der Schwefelsäure wieder aufgehoben und somit die Hydriumentwicklung unterbrochen wird. — Dieses Spiel erneuert sich beim jedesmaligen Oeffnen des Hahns. — Die Schwefelsäure muss chemisch rein sein und auch das Zink möglichst frei von Arsen, da durch das sich entwickelnde Hydriumarsenür der Platinschwamm sehr bald unwirksam wird.

Die Ursache dieser auffallenden Wirkungen, welche gewisse compacte Körper durch ihren Contact mit den Gasen hervorbringen, ist noch ganz unbekannt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass die Verdichtung und die dabei auftretende Wärme die alleinige Ursache ist, da auch die in Wasser absorbirten Gase, wie wir oben sahen, in ihren Eigenschaften verändert werden. Möglich, dass neben der Verdichtung zugleich elektrische Spannungen auftreten, welche zum Eintreten der chemischen Reactionen beitragen, allein die Untersuchungen sind noch nicht so weit gediehen, dass sich hierüber etwas mit Sicherheit sagen liesse.

Durch längeres Liegen an der Luft wird sowohl der Platinschwamm als der Platinmohr unwirksam, weil sich im Innern derselben Zersetzungsproducte anhäufen, welche von der Einwirkung des Platinschwamms oder -mohrs auf gewisse in der Luft enthaltene Stoffe herrühren. Durch Ausglühen oder durch Digeriren mit Salpetersäure oder Schwefelsäure werden beide wieder wirksam.

Anwendung. Das Platin ist für den Chemiker von hoher Bedeutung. Wegen seiner Indifferenz gegen die meisten Agentien und seiner Schwerschmelzbarkeit ist es für manche Geräthe wie, z. B. Tiegel, ein ganz unersetzbares Material. Auch für die Technik z. B. als Material zu Abdampfschalen für Schwefelsäure ist es von Wichtigkeit.

a. Platin und die elektronegativen Monode.

Das Platin vereinigt sich mit dem Chlor nach zwei verschiedenen Verhältnissen. Die eine der Verbindungen muss als Analogon der gewöhnlichen Chlorüre der Formel: Me Cl betrachtet werden. Wir geben ihr daher die Formel: Pt Cl und nennen sie Platinchlorür. Die andere Verbindung enthält doppelt so viel Chlor, wir könnten sie daher durch die Formel: $Pt\,Cl_2$ bezeichnen. Da jedoch diese Verbindung in vieler Beziehung das Analogon des Zinnchlorids und somit auch des Siliciumchlorids ist, so ziehen wir für dieselbe die Formel: $(Pt_2)\,Cl_4$ vor und nennen sie Platinchlorid. Ihre atomistische Formel ist: $[Pt\,Cl_2]$.

Platinchlorür: Pt Cl. Es entsteht, wenn Platinchlorid, die nächst zu beschreibende Verbindung, bei der Temperatur des schmelzenden Zinns so lange erhitzt wird, als noch Chlor entweicht. Das Patinchlorür hinterbleibt dabei als ein grünes in Wasser ganz unlösliches Pulver. Durch Behandeln mit einer concentrirten Lösung von Hydriumchlorür entsteht ein lösliches Doppelchlorür: $Pt\,H, (Cl_2)$ (?) Aus dieser Lösung fällen lösliche Oxüre schwarzes

Platinoxür: Pt_2 O. — In der Glühhitze zerfällt es in Chlor und metallisches Platin.

Dampft man die Lösung von Platin-Hydriumchlorür mit den Lösungen der Chlorüre der Natriumgruppe ab, so schiessen die entsprechenden Doppelchlorüre in Krystallen an. Ihre Formeln sind: Pt K, (Cl_2); — Pt Na, (Cl_2); — Pt $(H_4 N)$, (Cl_2).

Platinchlorid: (Pt_2) Cl_4 oder: [*Pt* Cl_2]. Es entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Platin oder durch Behandeln des Platins mit Königswasser. Die Lösung giebt beim Eindampfen eine rothe krystallinische Salzmasse, welche beim vollständigen Entwässern braun wird.* Beim weitern Erhitzen geht es unter Abgabe von Chlor zunächst in Chlorür, dann in metallisches Platin über. Das Chlorid ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, an der Luft zerfliesslich.

Kaliumhydrat bringt in der Lösung einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinochlorid: K_2 Pt_2 Cl_6 hervor, indem neben dem Kaliumplatinochlorid wahrscheinlich ein lösliches Kaliumplatinat entsteht. — Versetzt man die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Kaliumhydrat, so verschwindet der Niederschlag wieder, da das Kaliumplatinochlorid wahrscheinlich in Kaliumplatinat übergeht. — Ganz ähnlich verhält sich Ammoniaklösung. Elektropositive Metalle, wie Zink etc. scheiden aus der Lösung metallisches Platin ab. Ebenso wird das Platin beim Kochen mit einer Lösung von Ferrosulfat, welches dadurch in Ferridsalz übergeführt wird, vollständig abgeschieden.

Mit den Chloriden der elektropositiven Metalle bildet das Platinchlorid die den Stannochloriden analogen und mit ihnen im Allgemeinen isomorphen Platinochloride.

Kaliumplatinochlorid: K_2 (Pt_2) $(Cl_2)_3$; Kalium-Platinchlorid: [*K Cl*, *Pt* Cl_2]. Wird eine Platinchloridlösung mit der Lösung von Kaliumchlorür oder eines andern Kaliumsalzes versetzt, so scheidet sich dieses Salz in gelben schwerlöslichen kleinen Oktaëdern aus. In Weingeist, besonders in ätherhaltigem ist es ganz unlöslich. Ebenso ist es in mit Hydriumsalzen versetztem Wasser weniger löslich als in reinem Wasser. Wird es dagegen mit einer wässrige Lösung von Kaliumhydrat behandelt, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, indem sich hier neben Kaliumchlorür wahrscheinlich leicht lösliches Kaliumplatinat bildet. (Wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumplatinochlorids besonders in mit Alkohol und Hydriumsalzen versetztem Wasses ist das Platinchlorid ein sehr wichtiges Reagens auf Kaliumsalze, so dass die Gegenwart sowie die Menge des Kaliums bei analytischen Untersuchungen durch die Erzeugung dieses Chloridsalzes nachgewiesen und bestimmt wird).

Ammoniumplatinochlorid: $(H_4 N)_2$ (Pt_2) Cl_6 oder $(H_4 N)_2$ (Pt_2) $(Cl_2)_3$; Ammonium-Platinchlorid, Platinsalmiak: [*$(H_4 N)$ Cl*, *Pt* Cl_2]. Es ist das vollkommenste Analagon des vorigen Salzes und mit demselben isomorph. Beim Glühen hinterbleibt, wie oben (S. 665 ff.) schon erwähnt, der sogenannte Platinschwamm.

* Diess kann nur im Wasserbad bewirkt werden.

Kalium-Ammoniumplatinochlorid: $K (H_4 N) (Pt_2) Cl_6$. Dieses Salz scheidet sich in schönen Oktaëdern aus, wenn eine Lösung von Platinchlorid mit einer Lösung von Kalium- und Ammoniumchlorid versetzt wird. Die Existenz dieses Salzes spricht besonders deutlich für die diodige Natur der Platinchloridsalze.

Natriumplatinochlorid: $Na_2 (Pt_2) Cl_6 + 6 H_2 O$. In Wasser und Weingeist lösliches Salz, krystallisirt in durchsichtigen hellgelben Prismen.

Ausserdem sind noch folgende Salze dargestellt und analysirt worden: $Ba_2 (Pt_2) Cl_6 + 4 H_2 O$; — $Sr_2 (Pt_2) Cl_6 + 8 H_2 O$; — $Ca_2 (Pt_2) Cl_6 + 8 H_2 O$. — Die Magnium-, Eisen-, Mangan-, Zink-, Cadmium-, Kobalt-, Nickel- und Kupferplatinochloride sind mit dem Natriumplatinochlorid isomorph und entsprechen sämmtlich der Formel: $Me_2 (Pt_2) Cl_6 + 6 H_2 O$.

Platinbromid: $(Pt_2) Br_4$. Es ist dem Platinchlorid in jeder Beziehung ähnlich.

Platiniodid: $(Pt_2) I_4$. — Wird die Lösung von Platinchlorid mit Kaliumiodür versetzt und erwärmt, so scheidet sich diese Verbindung als schwarzer Niederschlag ab. In Wasser unlöslich. Mit löslichen Iodüren liefert es die den Platinchloridsalzen analogen Platinoiodide.

b. Platin und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Platinoxür: $Pt_2 O$; Platinoxydul: $[Pt\, O]$. Nur sehr wenig untersucht. — Dunkelviolettes Pulver, hinterlässt beim Glühen metallisches Platin. Verhält sich gegen Hydriumsalze indifferent.

Platinhydrat: $Pt\, H, O$. Wird als schwarzes amorphes Pulver durch Digestion von Platinchlorür mit Kaliumhydratlösung erhalten. Ein Theil des Platins geht dabei (wahrscheinlich als Platin-Kaliumoxür) in Lösung.

Mit Hydriumsalzen giebt es Wasser und die entsprechenden Platinsalze. Sie sind sämmtlich sehr unbeständig und werden sehr leicht unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt.

Platinoxyd: $(Pt_2) O_2$ oder: $[Pt\, O_2]$. Wird durch gelindes Erhitzen des Hydriumplatinats (Platinoxydhydrats) als schwarzes amorphes Pulver erhalten. Es wird durch Glühen unter Hinterlassung von metallischem Platin zersetzt. Gegen Hydriumsalze verhält es sich indifferent.

Platinate.

Die hier zu beschreibenden Verbindungen sind nur sehr wenig gekannt.

Kaliumplatinat: (Platinoxyd-Kali). Es entsteht, wenn Kaliumplatinchlorid mit Kaliumhydrat zusammengeschmolzen und bis zum Rothglühen erhitzt wird. Beim Behandeln mit Wasser hinterbleibt das Salz als rostfarbene unlösliche Masse. — Eine ähnliche Verbindung wird bei der Einwirkung von geschmolzenem Kaliumhydrat auf Platin besonders bei Gegenwart von Salpeter

erhalten. — Natriumplatinat. Es ist der vorigen Verbindung ähnlich. Als röthlich gelbes, zuweilen krystallinisches Pulver wird es erhalten, wenn eine mit Natriumcarbonat vermischte Lösung von Kaliumplatinchlorid längere Zeit bei einer der Siedehitze nahen Temperatur erhitzt wird.

Hydriumplatinat: $H_2(Pt_2)O_3 + H_2O$; Platinoxydhydrat: $[PtO_2 + 2HO]$. Wird erhalten, wenn das unten beschriebene Platindisulfat in sehr verdünnter Lösung mit Calciumcarbonat behandelt wird. Entsteht auch durch Behandeln des Kalium- oder Natriumplatinats mit verdünnten Lösungen der Hydriumsalze. Es wurde oben schon erwähnt, dass beim Behandeln von Kaliumplatinochlorid mit überschüssigem Kaliumhydrat eine Lösung entsteht, die wahrscheinlich ein lösliches Kaliumplatinat enthält; fügt man zu einer solchen Lösung sehr vorsichtig eine verdünnte Lösung eines Hydriumsalzes unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben, so erhält man ebenfalls Hydriumplatinat als amorphen Niederschlag.

Durch Behandeln des Hydriumplatinats mit den concentrirten Lösungen der Hydriumsalze entstehen unter Wasserbildung die entsprechenden salzähnlichen Verbindungen: $H_2(Pt_2)O_3$ u. $4HCl$ geb. $3H_2O$ u. $(P_2)Cl_4$ oder $H_2(Pt_2)O_3$ u. $2H_2SO_4$ geb. $3H_2O$ u. $(Pt_2)(SO_4)_2$.

Platindisulfat: $(Pt_2)(SO_4)_2$; schwefelsaures Platinoxyd: $[PtO_2, 2SO_3]$. Es entsteht durch Wechselwirkung von Hydriumplatinat und Hydriumsulfat oder dadurch, dass man die Lösung von Platinchlorid mit der erforderlichen Menge Hydriumsulfat versetzt und eindampft: $(Pt_2)Cl_4$ u. $2H_2SO_4$ geb. $4HCl$ u. $(Pt_2)(SO_4)_2$.

Das Salz hinterbleibt als braunschwarze sehr zerfliessliche Masse.

Platintetranitrat: $(Pt_2)(NO_3)_4$; salpetersaures Platinoxyd: Entsteht durch Behandeln des Hydriumplatinats mit Hydriumnitrat: $H_2(Pt_2)O_3$ u. $4HNO_3$ geb. $3H_2O$ u. $(Pt_2)(NO_3)_4$.

Knallplatin. Es entsteht durch Digeriren von Patinoxyd mit wässrigem Ammoniak. Ausserdem erhält man es durch Fällen einer Lösung von Platindisulfat mit Ammoniak. Es entsteht hier zunächst ein basisches ammoniakhaltiges Sulfat, welches beim Digeriren mit verdünnter Natronlauge den fraglichen Körper als dunkelbraunes Pulver zurücklässt. Es explodirt bei 214°.

Mit Schwefel.

Platinsulfür: Pt_2S; Einfachschwefel-Platin: $[PtS]$. Wird durch Erhitzen von Platin oder besser von Platinsalmiak mit Schwefel als graue metallischglänzende Masse erhalten oder als schwarzes amorphes Pulver durch Wechselwirkung von Hydriumsulfür und Platinchlorür. Verhält sich gegen Hydriumsalze indifferent. Beim Erhitzen an der Luft bleibt metallisches Platin.

Platinsulfid: $(Pt_2)S_2$; Zweifachschwefel-Platin: $[PtS_2]$. Wird erhalten durch Einwirkung von Hydriumsulfür oder einem andern Sulfür auf die Lösung von Platinchlorid oder Natriumplatinochlorid und vorsichtiges Ent-

wässern des erhaltenen schwarzen Niederschlags.* — Bei Ausschluss von Luft geglüht hinterlässt es, indem die Hälfte des Schwefels entweicht, Platinsulfür. Gegen Hydriumsalze (das Nitrat ausgenommen) verhält es sich ganz indifferent. Mit den löslichen Sulfhydraten giebt es dagegen die den Sulfostannaten entsprechenden Sulfoplatinate. Aus den Lösungen derselben fällen die Salze der Schwermetalle unlösliche Sulfoplatinate.

Auch durch Hydriumsalze wird ein Niederschlag hervorgebracht; es ist jedoch noch nicht entschieden, ob derselbe als Hydriumsulfoplatinat: $H_2 (Pt_2) S_3$ oder als Hydriumsulfoxyplatinat: $H_2 (Pt_2) (O S_2)$ oder als Platinsulfid: $(Pt_2) S_2$ zu betrachten ist. In beiden letzten Fällen müsste die Fällung unter Entwicklung von Hydriumsulfür stattfinden.

Mit Carbon.

Es wurde eine Verbindung analysirt, welcher die Formel: $Pt C$ entsprechen soll.

Wenn Platin sich beim Glühen über der Spirituslampe berusst, so zeigt es nach dem Wegbrennen des Russes eine rauhe Oberfläche, woraus hervorgeht, dass sich ein Theil des Carbons mit dem Platin chemisch verbunden hatte. (Aehnliches lernten wir beim Palladium kennen).

Mit Silicium.

Silicium und Platin vereinigen sich beim Erhitzen direct mit einander.

c. Platin und die elektronegativen Triode.

Phosphor und Platin vereinigen sich direct zu einer schmelzbaren silberweissen Masse. Glüht man daher in Platintiegeln Gemische, aus denen sich durch Reduction Phosphor abscheiden kann, so werden die Tiegel angegriffen und verdorben.

Arsen und Platin vereinigen sich beim Erhitzen unter lebhafter Feuerscheinung zur metallisch glänzenden, spröden, leicht schmelzbaren Massen. Platingefässe sind daher durch Arsen derselben Gefahr ausgesetzt wie durch Phosphor.

Antimon verhält sich gegen Platin genau wie Arsen. Sowohl das Arsenplatin als das Antimonplatin hinterlassen bei anhaltendem Glühen an der Luft reines Platin, indem Arsen und Antimon oxydirt werden.

Platinammonverbindungen.

Sie entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür und werden gewöhnlich Platinbasen genannt.

Durch Behandeln einer kochenden Lösung von Platin-Hydriumchlorür: $Pt H, (Cl_2)$ mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit werden dunkelgrüne in

* Der schwarze Niederschlag möchte als Hydriumoxysulfoplatinat zu betrachten sein: $(Pt_2) Cl_4$ u. $H_2 S$ u. $H_2 O$ geb. $4 H Cl$ u. $H_2 (Pt_2) S_2, O$.

Wasser unlösliche Krystallnadeln erhalten, deren Zusammensetzung durch die Formel: Pt Cl, H_3N gegeben ist.

Durch langes Kochen mit mehr Ammoniak erfolgt vollkommene Lösung und beim Abdampfen der Lösung schiessen Krystalle an, deren Zusammensetzung durch die Formel: Pt Cl, 2 H_3N ausgedrückt ist. Diese Krystalle haben einen vollkommen salzigen Geschmack, mit Natriumhydrat gekocht entwickeln sie kein Ammoniak, verhalten sich überhaupt genau wie ein Chlorür. Wir führen die Formel dieser Verbindung auf die der Ammoniumsalze zurück, indem wir sie als ein Chlorammonium betrachten, in welchem 1 Mgt. Hydrium durch 1 Mgt. eines Ammoniums vertreten ist, in welchem selbst wieder 1 Mgt. Platin die Function von 1 Mgt. Hydrium übernommen hat. Wir nennen diesen letztren Körper Platinammonium: $(Pt H_3)$ N oder der Kürze wegen Platinammon. Das Chlorür selbst erhält dann den Namen Platinammon-Ammoniumchlorür und wird durch die Formel: $((Pt\ H_3N)\ H_3N)$ Cl bezeichnet.

Durch Wechselzersetzung der Lösungen von Silbernitrat und Silbersulfat mit diesem Chlorür entsteht unlösliches Silberchlorür und lösliches Nitrat oder Sulfat:

$$((Pt\ H_3N)\ H_3N)\ Cl \text{ u. } Ag\ N\ O_3 \text{ giebt } Ag\ Cl \text{ u. } ((Pt\ H_3N)\ H_3N)\ N\ O_3$$
$$2\ ((Pt\ H_3N)\ H_3N)\ Cl \text{ u. } Ag_2 S\ O_4 \text{ giebt } 2\ Ag\ Cl \text{ u. } ((Pt\ H_3N)\ H_3N)_2\ S\ O_4.$$

Wird die Lösung des Sulfats mit Bariumhydratlösung versetzt, so scheidet sich unlösliches Bariumsulfat aus und in Lösung befindet sich Platinammon-Ammoniumhydrat: $((Pt\ H_3N)\ H_3N)$ H, O, welches aus der Lösung in Krystallen anschiesst. Beim Erhitzen entlassen die Krystalle Wasser und es hinterbleibt reines Platinammon-Ammoniumoxür: $((Pt\ H_3N)\ H_3N)_2 O$.— Das Hydrat ist so ätzend wie Natriumhydrat, entwickelt wie dieses aus Ammoniumsalzen Ammoniak, fällt aus den Metallsalzlösungen die Hydrate der Metalle und absorbirt mit grosser Begierde aus der Luft Carbondioxyd, wobei das Hydrat in Carbonat übergeht. Mit Hydriumsalzen setzt es sich in Wasser und die entsprechenden Platinammon-Ammoniumsalze um.

Dem Chlorür ganz ähnlich ist das Bromür und Iodür.

Das Sulfat krystallisirt in Oktaëdern und ist ziemlich schwer löslich. Es wird ausser auf die oben besprochene Weise auch dadurch erhalten, dass das Chlorür mit Hydriumsulfatlösung gekocht wird: 2 $((Pt\ H_3N)\ H_3N)$ Cl u. $H_2 S\ O_4$ geb. 2 H Cl u. $((Pl\ H_3N)\ H_3N)_2\ S\ O_4$.

Das Nitrat krystallisirt in kleinen Nadeln.

Das Carbonat enthält noch 1 Mgt. Wasser: $(Pt\ H_3\ N)\ H_3N)_2\ C\ O_3 + H_2O$; ausserdem ist noch das Salz: $((Pt\ H_3N)\ H_3N)$ H, C O_3 dargestellt.

Fügt man zu der Lösung des Platinammon-Ammoniumchlorürs Platinchlorür, so entsteht sogleich das oben beschriebene grüne Salz, welchem wir dort die Formel: Pt Cl, H_3 N beilegten. Nach der so eben besprochenen Bildungsweise werden wir aber veranlasst, die Formel zu verdoppeln und die Verbindung als ein Doppelchlorür der Formel: $((Pt\ H_3N)\ H_3N)$ Cl, Pt Cl oder $((Pt\ H_3N)\ H_3, N)$, Pt, (Cl_2) aufzufassen.

Wird das Platinammon-Ammoniumhydrat bis 110° erhitzt, so entlässt es 1 Mgt. Ammoniak mit Hinterlassung einer grauen Masse, welche in Wasser

ganz unlöslich ist. Dieser Verbindung entspricht die Formel: $((Pt H_3 N)_2 O$ und da sie alle die Eigenschaften eines gewöhnlichen Oxürs besitzt, nennen wir sie Platinammoniumoxür. Mit Hydriumsalzen liefert es Wasser und die entsprechenden Salze: $(Pt H_3 N)_2 O$ u. $H_2 S O_4$ giebt $H_2 O$ u. $(Pt H_3 N)_2 S O_4$.

Werden diese Salze mit Ammoniak behandelt, so gehen sie wieder in die Salze des Platinammon-Ammoniums über.

Giebt man zu einem in Wasser gelösten Platinammoniumsalz Hydriumchlorür, so scheidet sich gelbes unlösliches Platinammoniumchlorür: $(Pt H_3 N) Cl$ aus; ausserdem entsteht dieses Chlorür noch unter Entwicklung von Ammoniak beim Erhitzen des Platinammon-Ammoniumchlorürs.

Das Platinammoniumchlorür: $(Pt H_3 N) Cl$ enthält dieselben Bestandtheile und zwar in demselben Verhältniss wie das oben beschriebene grüne Doppelchlorür: $((Pt H_3 N) H_3, N) Pt, (Cl)_2$, ist also mit diesem isomer und wenn man die Formeln vergleicht, polymer.

Wird Platinammon-Ammoniumchlorür mit kochendem Wasser übergossen und Chlor eingeleitet, so verwandelt es sich in ein schweres citronengelbes, in kaltem Wasser ganz unlösliches Pulver. Diesem entspricht die Formel: $(Pt H_3 N) Cl_2$ und es lässt sich demnach als das dem Platinchlorid entsprechende Platinammoniumchlorid betrachten.

Ausser diesen Verbindungen sind noch eine grosse Anzahl ähnlicher Körper dargestellt und analysirt worden. Viele derselben lassen sich von den eben beschriebenen ableiten.

Legirungen des Platins.

Das Platin vereinigt sich leicht mit den meisten der bisher besprochenen Metalle. Aus diesem Grunde und weil die meisten dieser Verbindungen leicht schmelzbar sind, dürfen Metalle oder Gemische, aus welchen sich dieselben reduciren lassen, nicht in Platingefässen erhitzt werden. — Im Uebrigen sind die Legirungen des Platins mit Ausnahme der in der Natur vorkommenden (mit Iridium und Osmium etc.) ohne Interesse.

Mischungsgewicht des Platins. Dasselbe wurde durch die Analyse des Kaliumplatinchlorids $K_2 (Pt_2) Cl_6$ festgestellt. 6,981 Grm. des Salzes verloren beim Glühen im Hydriumgasstrom 2,024 Grm. Chlor und aus dem Rückstande wurden nach dem Auswaschen des Kaliumchlorürs mit Wasser 2,822 Grm. Platin erhalten. In dem mit dem Kaliumchlorür verbundenen Platinchlorid waren daher auf 2,024 Gwthe. Chlor 2,822 Gwthe. Platin enthalten.— Da wir nun dem Platinchlorid nach seiner Analogie mit dem Zinnchlorid die Formel: $(Pt_2) Cl_4$ geben, in welcher also auf 2 Mgte. Chlor 1 Mgt. Platin angenommen wird, so berechnet sich das Mischungsgewicht des Platins als: $\frac{2,822}{2,024} . 2 . 35,5 = 98,9$, für welche Zahl wir aber gerade auf 99 setzen.

Iridium.

Mgt: 98,6 = Ir; Atgt: 98,6 = [*Ir*].

Vorkommen und **Geschichte.** Das Iridium findet sich als steter Begleiter des Platins und ist in dem rohen Platin von 1 bis 5 Proc. enthalten. Ausserdem findet es sich noch in einzelnen die Platinerze begleitenden Körnern von Osmium-Iridium und in Körnern von gediegenem platinhaltigem Iridium. Das specifische Gewicht derselben ist 23, das höchste, welches bis jetzt bekannt ist. Als eigenthümliches Metall wurde das Iridium im Jahre 1803 von *Tennant* erkannt. Seinen Namen erhielt es nach den verschiedenen Farben, welche seinen löslichen Verbindungen eigen sind.

Eigenschaften. Das Iridium ist noch schwerer schmelzbar als das Platin, es schmilzt nicht einmal vor dem Knallgasgebläse und ist bis jetzt nur in der Deville'schen Gebläselampe geschmolzen worden. In geschmolzenem Zustand hat es das Ansehn des Platins, ist aber spröde. Specifisches Gewicht: 21,8. Aus seinen Verbindungen abgeschieden ist es ein graues Pulver; nimmt unter dem Polirstahl Metallglanz an.

Gegen Hydriumsalze verhält es sich völlig indifferent und wird auch vom Königswasser nicht angegriffen. — Mit Chlor vereinigt es sich bei anfangender Glühhitze.

Wird das feinzertheilte Iridium mit Kaliumchlorür gemengt bei schwacher Glühhitze mit Chlor behandelt, so bildet sich das dem Kaliumplatinchlorid analoge Kaliumiridiochlorid: $K_2(Ir_2)Cl_6$ oder: [$KCl, IrCl_2$]. Dieses Salz ist von Wichtigkeit, weil es die geeignetste Verbindung des Iridiums zur Bestimmung seines Mischungsgewichts ist. Es wurde durch die Analyse desselben als 98,6 gefunden.

a. Iridium und die elektronegativen Monode.

Iridiumchlorür: Ir Cl. Durch Erhitzen des Chlorids zu erhalten. Sehr wenig gekannt.

Iridiumsesquichlorid: Ir_2Cl_3. (Die analoge Platinverbindung ist nicht bekannt). Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Iridium. Mit den Clorüren der Formel: Me Cl liefert es eine Reihe von Doppelchlorüren, welchen man die atomistischen Formeln: [$3\,KCl, Ir_2Cl_3 + 6\,HO$; — $3\,NaCl, Ir_2Cl_3 + 12\,HO$, $3\,AgCl, Ir_2Cl_3$; — $3\,(H_4N)Cl, Ir_2Cl_3 + 3\,HO$] giebt.

Iridiumchlorid: $(Ir_2)Cl_4$ oder [$IrCl_2$]. Wird als braunrothe Lösung durch Behandeln von Hydriumiridiat mittelst wässrigen Hydriumchlorürs erhalten. Es ist dem Platinchlorid in seinem chemischen Verhalten ganz ähnlich. Mit den Chlorüren liefert es die den Stannochloriden und Platinochloriden analogen Iridiochloride.

Kaliumiridiumchlorid: $K_2(Ir_2)Cl_6$. **Ammoniumiridiumchlorid:** $(H_4N)_2(Ir_2)Cl_6$. Beide Salze sind den entsprechenden Platinsalzen ganz ähnlich, nur in Wasser leichter löslich.

Natriumiridiumchlorid: $Na_2 (Ir_2) Cl_6 + 6 H_2O$; in Wasser leicht löslich.

b. Iridium und die elektronegativen Diode.

Iridiumoxür: Ir_2O; Iridiumoxydul: $[Ir\,O]$. Ist nur sehr wenig gekannt.

Iridiumsesquioxyd: Ir_4O_3 oder: $[Ir_2\,O_3]$. Durch Erhitzen des Kalium-Iridiumsesquichlorids mit Kaliumcarbonat zu erhalten.

Iridiumoxyd: $(Ir_2)\,O_2$ oder: $[Ir\,O_2]$. Durch Erhitzen des Hydrium-iridiats zu erhalten. Liefert mit den Oxüren die den Platinaten entsprechenden Iridiate. Sie sind noch weniger untersucht als die Platinate.

Hydriumiridiat: $H_2(Ir_2)\,O_3 + H_2O$, Iridiumoxydhydrat: $[Ir\,O_2 + 2\,H\,O]$. Wird erhalten, wenn die Lösung von Iridiumchlorid oder eines Iridiochlorids längere Zeit mit Kaliumhydrat erhitzt wird. Behandelt man das Hydriumiridiat mit wässrigem Hydriumchlorür, so entsteht zunächst eine indigblaue Lösung, deren Farbe später chromgrün und beim Erhitzen schliesslich braunroth wird.

Wird feinzertheiltes Iridium längere Zeit mit Salpeter geschmolzen, so resultirt eine schwarzgrüne Masse, welche zum Theil in Wasser mit tiefblauer Farbe löslich ist. In der Lösung ist ein sogenanntes basisches Kaliumiridiat enthalten, während der Rückstand aus einem iridiumreicheren Salz besteht.

Iridiumsulfid: $(Ir_2)\,S_2$, oder: $[Ir\,S_2]$; entsteht durch Glühen von Iridium mit Schwefel und Natriumcarbonat.

Behandelt man eine Iridiumchloridlösung mit Hydriumsulfür, so scheidet sich Schwefel aus, die Lösung entfärbt sich und geht in Sesquichlorid über. Es bildet sich also auf nassem Wege nicht das dem Platinsulfid analoge Iridiumsulfid. (Durch diess Verhalten unterscheidet sich das Iridium wesentlich von den übrigen Platinerzmetallen).

Osmium.

Mgt: 100 = Os; Atgt: 100 = $[Os]$.

Vorkommen und Geschichte. Dieses in mancher Beziehung höchst interessante Metall findet sich hauptsächlich in dem die Platinerze begleitenden Osmium-Iridium und ist in geringer Menge in jedem rohen Platin enthalten. — Das Osmium-Iridium bildet sehr harte, spröde, stahlfarbne Körner oder Krystalle von 19,5 specifischem Gewicht. Aus diesen so wie aus dem bei der Gewinnung des Platins aus seinen Erzen bleibendem Rückstand wird das Osmium dargestellt. Es wurde im Jahre 1813 von *Tennant* entdeckt.

Eigenschaften. Es ist noch nicht im compacten Zustand bekannt, aus seinem Oxyd, durch Hydriumgas reducirt, bildet es eine dichte eisenschwarze Masse von 10 specifischem Gewicht. In hoher Temperatur verflüchtigt es sich

vor dem Schmelzen. An der Luft erhitzt verbrennt es schon bei schwacher Rothglühhitze zu flüchtigem Osmiumoxyd. Mit Ausnahme des Hydriumnitrats wird es von Hydriumsalzen nicht angegriffen, durch dieses wird es aber zu Osmiumoxyd oxydirt. — Von Königswasser wird es als Osmiumchlorid gelöst. —

a. Osmium und die elektronegativen Monode.

Osmiumchlorür: Os Cl. Wird Osmium in Chlorgas erhitzt, so bilden sich zwei Chlorverbindungen, von welchen das Chlorür die minder flüchtige ist. — Es krystallisirt in dunkelgrünen, zerfliesslichen Nadeln. Durch viel Wasser wird die grüne Lösung zersetzt. Es scheidet sich Osmium ab und die Flüssigkeit enthält Osmiumchlorid oder bei Anwendung von sehr viel Wasser neben Hydriumchlorid Osmiumtetroxyd.

Osmiumchlorid: $(Os_2)\,Cl_4$ ist wahrscheinlich der bei der Einwirkung des Chlors auf Osmium neben dem Chlorür erhaltene flüchtigere Theil. — An der Luft zerfliesslich; die gelbe Lösung wird durch mehr Wasser zersetzt.

Kalium-Osmiumchlorid: $K_2\,(Os_2)\,Cl_6$; oder: $[K\,Cl, Os\,Cl_2]$. Wird wie das analoge Iridiumsalz erhalten und ist mit demselben isomorph. Durch die Analyse dieses Salzes wurde das Mischungsgewicht des Osmiums als 100,16 gefunden. Wir setzen dafür die runde Zahl 100.

b. Osmium und die elektronegativen Diode.

Es sind folgende Verbindungen untersucht:

Osmiumoxür: $Os_2\,O$; — Osmiumoxydul: $[Os\,O]$.

Osmiumhydrat: $Os\,H, O$. Mit wässrigen Lösungen der Hydriumsalze liefert es nach und nach grüne lösliche Salze.

Osmiumoxyd: $(Os_2)\,O_2$. Durch Erhitzen des Kaliumosmiumchlorids mit Natriumcarbonat zu erhalten. Beim Vermischen der wässrigen Lösung des ersteren mit Kaliumcarbonat scheidet sich nach einiger Zeit das entsprechende Hydrat aus. Es ist das Analogon des Hydriumstannats.

Osmiumtetroxyd: $(Os_2)\,O_4$, Osmiumdioxyd: $Os\,O_2$; Osmiumsäure: $[Os\,O_2]$. Bildet sich beim Verbrennen des Osmiums. In wässriger Lösung wird es auch erhalten durch Oxydation des metallischen Osmium mittels Hydriumnitrat. Dieses Oxyd ist sehr flüchtig und sublimirt in farblosen glänzenden Krystallen. Es wird zwischen den Fingern weich wie Wachs und ist schon unter Wasser schmelzbar. Es hat einen äusserst durchdringenden Geruch und greift als Dampf die Athmungsorgane und Augen heftig an. Von diesem Geruch, welcher stets bemerkt wird, wenn man oxydirbare Verbindungen des Osmiums an der Luft erhitzt, erhielt das Metall seinen Namen (ὀσμή, Geruch).

In Wasser löst sich das Osmiumtetroxyd in reichlicher Menge, die Lösung ist aber nicht als eine Verbindung zu betrachten. Sie riecht nach dem Oxyd

und dasselbe verflüchtigt sich aus dem Wasser beim Erhitzen, gleicht also in dieser Beziehung dem Carbondioxyd. Durch reducirende Substanzen wird aus der wässrigen Lösung metallisches Osmium abgeschieden. Mit den Oxüren bildet es Salze, die Osmiate, oder osmiumsauren Salze.

Die Osmiate sind sämmtlich sehr unbeständig, nur die der Natriumgruppe sind etwas beständiger.

Giebt man zu der wässrigen Lösung des Osmiumtetroxyds Kaliumhydrat, so verschwindet der Geruch unter Bildung von Kaliumosmiat. Versetzt man die Lösung desselben mit einem Hydriumsalz, so tritt der Geruch wieder auf. — Gegen die Carbonate verhält sich die wässrige Lösung des Osmiumtetroxyds indifferent.

Osmiite. Sie entstehen im Allgemeinen durch theilweise Desoxydation der Osmiate. — Dem Kaliumosmiit entspricht die Formel: $K_2 Os O_2 + H_2 O$. Die Osmiite sind sämmtlich sehr unbeständig. Das Hydriumosmiit ist noch nicht bekannt.

Die höchste Oxydationsstufe des Osmiums kann bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse ebenso gut durch die Formel: $(Os_2) O_4$, als durch die Formel: $Os O_2$ bezeichnet werden; aber da wir dem Osmiumchlorid nach seinem Verhalten zu den Chlorüren, als Analogon des Zinnchlorids, $(Zn_2) Cl_4$ die Formel: $(Os_2) Cl_4$ beilegen, so müssen wir dem ihm entsprechenden Oxyd die Formel: $(Os_2) O_2$ geben, und eben aus diesem Grunde ziehen wir für die höhere Oxydationsstufe die Formel: $(Os_2) O_4$ der einfachern Formel: $Os O_2$ vor.

Mit Schwefel.

Das Osmium verbrennt in Schwefeldampf zu Osmiumsulfid. Aus der Lösung der Chlorverbindung fällt Hydriumsulfür die entsprechenden Schwefelverbindungen als dunkelbraune Niederschläge, welche in Wasser etwas löslich sind.

Legirungen.

Die interessantesten Legirungen sind die in der Natur vorkommenden Körner von Osmium-Iridium. Sie enthalten auf 1 Mgt. Iridium 3 bis 4 Mgte. Osmium. Die Körner sind von grosser Härte und finden in neuester Zeit als Spitzen an den Osmium-Iridium-Schreibfedern Anwendung. Diese Federn bestehen aus einer Legirung von Silber und Gold, an deren Spitzen die Osmium-Iridiumkörnchen angelöthet sind.

VII. Gruppe.

Wismuth, Gold, Rhodium und Ruthenium.

Diese vier Metalle stellen wir in eine Gruppe zusammen und betrachten sie als elektropositive Triode. In Betreff des Wismuths und Goldes ist der triodige Charakter in ihren Chlorverbindungen ganz entschieden ausgesprochen und beide Metalle reihen sich darin an das Antimon und Arsen an. Was die beiden übrigen Metalle, das Rhodium und Rhuthenium anbelangt, so können wir bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse mit viel weniger Sicherheit über ihren eigentlich chemischen Charakter oder Habitus eine endgültige Entscheidung fällen. So viel steht jedoch fest, dass sie, obgleich dem Iridium und Osmium in mancher Beziehung ähnlich, sich doch in ihren Chlorverbindungen wesentlich von diesen Metallen unterscheiden, und sich mehr an das Gold als an jene Metalle anschliessen. Diess ist der Grund, weshalb sie hier von der VI. Gruppe getrennt und mit dem Wismuth und Gold in eine Gruppe zusammengestellt werden. — Es wurde in den Polarformeln als Mischungsgewicht für das Rhodium und Ruthenium das doppelte Atomgewicht gesetzt. Die Verdoppelung des Atomgewichts für das Rhodium möchte durch seine Wärmecapacität gerechtfertigt sein; denn dann wird das Product desselben in das Mischungsgewicht des Metalls mit den Producten der Mischungsgewichte der übrigen diodigen und triodigen Metalle in ihre Wärmecapacitäten übereinstimmend; wodurch sich eben diese Metalle wesentlich, wie es scheint, von den monodigen Metallen unterscheiden. Ist die Verdoppelung für das Rhodium gerechtfertigt, so ergiebt sich die für das Ruthenium als nothwendige Folge. — Da wir die noch übrigen Metalle, wie Vanadin, Titan etc. als diodig betrachten, so wäre es in dieser Beziehung consequent, dieselben direct an das Osmium anzureihen, allein da diese Metalle wieder den Uebergang zu dem Silicium und Carbon bilden, so ist es für den Lehrzweck geeigneter, die Metalle Wismuth, Gold, Rodium und Ruthenium als VII. Gruppe hier einzuschalten, umsomehr, da das Ruthenium den Uebergang von den triodigen zu den diodigen Metallen zu bilden scheint. Wir werden die VII. Gruppe in der Folge nach dem wichtigsten ihrer Metalle die Goldgruppe nennen.

Wismuth.

Mgt.: 208* = Bi; Atgt: 104 = [*Bi*].

Syn: **Bismuthum.**

Vorkommen: Das Wismuth kommt verhältnissmässig nur sparsam und zwar meist gediegen in der Natur vor; doch wird es zuweilen auch in Verbin-

* Hiernach ist das Mischungsgewicht des Wismuths in der Tabelle Seite 39 abzuändern.

dung mit Schwefel, als **Wismuthglanz** (Wismuthtrisulfid), sowie in Verbindung mit Oxygen als **Wismuthocker** (Wismuthtrioxyd) gefunden. Ausserdem ist das Wismuth noch häufig ein Begleiter der Kobalt-, Nickel- und Silbererze. —

Gewinnung: Die Gewinnung des Wismuths ist sehr einfach. Die Erze werden in gusseisernen Röhren, welche schief in einem Ofen liegen, soweit erhitzt, bis das Wismuth in Fluss kommt und abläuft (Aussaigern). — Das im Handel vorkommende Wismuth enthält meist kleine Mengen von Arsen, Eisen etc. Von diesen wird es durch anhaltendes Schmelzen mit einer geringen Menge Salpeter, wodurch hauptsächlich nur die fremden Metalle oxydirt werden, getrennt. — Chemisch reines Wismuth erhält man durch Reduction von Wismuthoxyd in einem Kohlentiegel.

Geschichte: Das Wismuth ist seit dem 15. Jahrhundert bekannt, aber erst seit 1739 wird es mit Sicherheit als ein eigenthümliches Metall von andern ihm ähnlichen Metallen (z. B. Antimon) unterschieden. —

Eigenschaften: Das Wismuth ist weiss mit einem Stich in's Röthliche, von blättrig krystallischem Gefüge und 9,9 specifischem Gewicht. Es ist sehr spröde und besitzt nur eine geringe Härte, daher sehr leicht pulverisirbar. Es schmilzt schon bei 234^0 und krystallisirt beim Erkalten in Rhomboëdern, welche dem Würfel sehr nahe kommen. Erst in der Weissgluth flüchtig.

Um schöne Wismuthkrystalle zu erhalten, schmilzt man in einem bedeckten Tiegel eine nicht zu geringe Quantität Wismuth. Wenn das Wismuth geschmolzen ist, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und legt auf seinen Deckel einige glühende Kohlen. Hat sich an den Wänden des Tiegels durch die Abkühlung eine starre Kruste gebildet, so stösst man die ebenfalls erstarrte Oberfläche durch, und giesst das noch flüssige Wismuth so vollkommen als möglich aus. — Der Tiegel wird dann zerschlagen und die innere Oberfläche der Wismuthkruste z. B. durch einen Sägenschnitt blos gelegt. Sie zeigt sich mit überraschend schönen Krystallen bedeckt. —

Das Wismuth leitet die Elektricität gut. Durch Zusammenlöthen von Wismuth- und Antimonprismen erhält man die besten thermoëlektrischen Ketten. — In Bezug auf Diamagnetismus ist das Wismuth besonders ausgezeichnet.

An trockner Luft ist das Wismuth ganz unveränderlich. Wird es an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit bläulich weisser Farbe zu Wismuthoxyd, welches als weisser Rauch auftritt. In Chlorgas verbrennt es wie Antimon zu Wismuthchlorid. Gegen Wasser verhält es sich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn nicht zugleich Luft einwirkt, indifferent, in der Glühhitze aber bildet sich unter Entwicklung von Hydrium Wismuthoxyd. — Ebenso verhalten sich die Salze des Hydriums und des Wismuths im Allgemeinen indifferent gegen einander; durch Hydriumnitrat aber wird es unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd in das interessante weiter unten näher beschriebene Wismuthtrinitrat: $Bi(NO_3)_3$ übergeführt. —

Das Wismuth schliesst sich sowohl nach seinem physikalischen als chemischen Verhalten eng an das Antimon an und unterscheidet sich schon durch seine Krystallform wesentlich von den bisher besprochenen sämmtlich im regulären System krystallisirenden Metallen. Nach seinem elektrochemischen Verhalten,

so wie nach den chemischen Eigenschaften seiner Schwefelverbindung möchte es sich zunächst mit dem Blei vergleichen lassen. —

a. Wismuth und die elektronegativen Monode.

Wismuthchlorid: $Bi\,Cl_3$. Es wird auf dieselbe Weise, wie das Antimonchlorid: $Sb\,Cl_3$ erhalten, d. h. durch Erhitzen von Wismuth in einem Strome trocknen Chlorgases. Das gasförmig auftretende Chlorid sublimirt dann in die passend angebrachte Vorlage über.

Das Chlorid ist eine grauweisse krystallinische Masse; es schmilzt leicht und ist schon in mässiger Hitze flüchtig. Die Dichte des Gases ist: 157,2. Durch den directen Versuch wurde sie als 161,27 (auf Luft = 1 bezogen als 11,16) gefunden. Aus der Analyse des Chlorids ergab sich, dass in 100 Gwthn. desselben 66,7 Gwthe. Wismuth und 33,3 Gwthe. Chlor enthalten sind. In einem Volum des Gases sind daher mit $\frac{66,7}{100}.161,27 = 107,5$ Gwthn. Wismuth $\frac{33,3}{100}.\ 161,27 = 53,7$ Gwthe. $= 1\frac{1}{2}$ Volum Chlorgas enthalten. Wegen seiner Analogie mit dem Antimonchlorid muss dem Wismuthchlorid nothwendig die Formel: $Bi\,Cl_3$ beigelegt werden und diese Formel entspricht, wie es unsere Regel verlangt, 2 Volumen des Gases. Wie weiter unten gezeigt werden wird, muss das Mischungsgewicht des Wismuths als 208 angenommen werden und die theoretische Dichte des Wismuthchloridgases berechnet sich dann als $\frac{208 + 3.\ 35,5}{2} = 157,2$ eine Zahl, mit welcher die durch den Versuch gefundene noch hinlänglich übereinstimmt.

Das Wismuthchlorid zieht aus der Luft Wasser an und zerfliesst, ebenso lässt es sich mit wenig Wasser mischen, ohne Zersetzung zu erleiden. Aus einer solchen Lösung können Krystalle erhalten werden, welchen die Formel $Bi\,Cl_3 + H_2\,O$ entspricht. Diese Krystalle werden auch erhalten, wenn man Wismuthoxyd mit überschüssigem Hydriumchlorür behandelt und zur Krystallisation verdampft: $Bi_2\,O_3$ u. $6\,H\,Cl$ geb. $H_2\,O$ u. $2\,(Bi\,Cl_3 + H_2\,O)$. Beim Erhitzen entweicht aus den Krystallen das Wasser, zugleich findet aber theilweise Zersetzung statt, indem wieder Umsetzung in Hydriumchlorür und Wismuthoxyd stattfindet. Wird der Rückstand in einer Retorte erhitzt, so destillirt unter Entwicklung von Hydriumchlorür das wasserfreie Wismuthchlorid über und in der Retorte findet sich das erzeugte Oxyd als Rückstand.

Das Wismuthchlorid verhält sich gegen Chlorüre ähnlich, wie ein salzbildendes Oxyd gegen Oxüre. Die aus der Vereinigung von Chlorüren und Wismuthchlorid hervorgegangenen Verbindungen können ebensogut als Doppelchlorüre wie als Analoga der Oxydsalze betrachtet werden, in welchen je 1 Mgt. Oxygen durch 2 Mgte. Chlor vertreten ist. Solche Verbindungen sind z. B. $K_4\,Bi_2\,(Cl_2)_5$; $Na_4\,Bi_2\,(Cl_2)_5 + 2\,H_2\,O$; $(H_4\,N)_4\,Bi_2\,(Cl_2)_5$. So liefert auch das Wismuthchlorid mit wässrigem Hydriumchlorür eine farblose Lösung, in welcher die Verbindung: $H_4\,B_2\,(Cl)_5$ anzunehmen sein dürfte. Solche Lösungen werden auch erhalten, wenn Wismuth mit Salzsäure unter allmäliger Zugabe von Salpetersäure behandelt wird.

Wird zu Wismuthchlorid oder einer Lösung desselben in Hydriumchlorür eine grössere Menge Wasser gefügt, so wird ersteres ganz ähnlich wie das Antimonchlorid zersetzt. Es bildet sich Hydriumchlorür und ein weisser Körper, welcher auf 1 Mgt. Wismuth 1 Mgt. Oxygen und 1 Mgt. Chlor enthält, scheidet sich ab. Wir nennen diese Verbindung

Wismuthoxychlorid: Bi, O Cl. Die Verbindung wird besonders schön erhalten, wenn man eine Lösung des Chlorids in möglichst wenig Salzsäure in viel Wasser giesst. Sie scheidet sich unter diesen Umständen als glänzend weisses Pulver ab. Mit Natriumhydrat in Wechselwirkung bildet sie Natriumchlorür und Wismuthhydrat. In der Hitze spaltet sie sich in Chlorid und Oxyd. (Von Einigen wird die Verbindung von 1 Mgt. Wismuth und 1 Mgt. Oxygen als Radical betrachtet und Wismuthyl: (Bi O) genannt. Das Wismuthoxychlorid wird demgemäss als Bismuthylchlorür: (Bi O) Cl betrachtet. Durch die Wechselwirkung desselben mit Natriumhydrat würde dann Natriumchlorür und Bismuthylhydrat entstehen: (Bi O) Cl u. Na H, O giebt Na Cl u. (Bi O) H, O.).—

Wismuthbromid: $BiBr_3$; stahlgrau, in seinen chemischen Reactionen dem Chlorid ganz ähnlich. Wismuthiodid: $Bi\,I_3$; wie die Vorigen. Wismuthfluorid: $Bi\,F_3$; in Wasser löslich, beim Eindampfen scheidet es sich als weisses Pulver ab.

b. Wismuth und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Wismuthoxyd: Bi_2O_3; Wismuthsäure: [BiO_3], natürlich vorkommend Wismuthocker. Dieses Oxyd entsteht durch Verbrennen des Wismuths an der Luft; oder besser durch Zersetzung des Nitrats in der Glühhitze. Auf diese Weise erhalten ist es ein gelbes amorphes Pulver. Beim Erhitzen von Wismuthoxychlorid tritt es in gelben glänzenden Nadeln auf. In starker Glühhitze schmilzt es und erstarrt zu einem braungelben Glase. In sehr hoher Temperatur ist es flüchtig. Sein specifisches Gewicht ist: 8,45. Durch Kohle und Hydrium wird es in höherer Temperatur leicht zu Metall reducirt.

Wismuthhydrat: $H_2\,Bi_2, O_4$ oder $H\,Bi, O_2$; Bismuthylhydrat: (B O) H O, Wismuthoxydhydrat: [BiO_3HO]. Diese Verbindung entsteht, wenn man eine Lösung von Wismuthnitrat in Natronlauge tröpfelt. Dieses Hydrat bildet nach seiner Formel und Eigenschaften den Uebergang zu den Hydriumsalzen; man könnte es daher auch Hydriumbismuthat nennen. Wird das Hydrat in der Flüssigkeit, aus welcher es sich abgeschieden hat, bis zum Kochen erhitzt, so geht es unter Wasserbildung in kleine glänzende gelbe Krystalle von Wismuthoxyd über.

Mischg. des Wismuths. Mischungsgewichtsbestimmung des Wismuths. Hierzu eignet sich am besten die Ueberführung des Metalls in Oxyd. Es wurde eine abgewogene Menge Wismuth mit Salpetersäure behandelt, abgedampft und aus dem Rückstand durch Glühen Wismuthoxyd dargestellt. Was das erhaltene Oxyd mehr wiegt als das angewandte Metall, kann nur von dem aufgenommenen Oxygen herrühren. Es wurde im Mittel von 8 Versuchen gefunden, dass in

100 Gwthn. Wismuthoxyd 89,66 Gwthe. Wismuth und 10,34 Gwthe. Oxygen enthalten sind. Da nachdem für das Wismuthchlorid die Formel: $BiCl_3$ aufgestellt wurde, das Wismuthoxyd die Formel: Bi_2O_3 erhalten muss, so berechnet sich aus der procentischen Zusammensetzung desselben das Mischungsgewicht des Wismuths als: $\frac{89,66.\ 48}{10,34.\ 2} = 208.$

Bismuthate oder wismuthsaure Salze. Wird Wismuthoxyd gleichzeitig mit kochender Kalilauge und Chlor behandelt, so nimmt es bald eine schöne rothe Farbe an und senkt sich zu Boden. Die darüber stehende Flüssigkeit zeigt eine schöne kirschrothe Farbe. Der rothe Niederschlag wird als ein Gemenge von Kaliumbismuthat: $KBiO_3$ und Hydriumbismuthat: $HBiO_3$ betrachtet. Bei vorsichtiger Behandlung mit Salpetersäure wird ersteres zersetzt und es soll reines Hydriumbismuthat als rothes Pulver zurückbleiben.

Wird statt concentrirter Kalilauge verdünnte angewandt, so soll Wismuthpentoxyd: Bi_2O_5 (Wismuthsäureanhydrit: $[BiO_5]$) erhalten werden. — Ausser diesen Oxydationsstufen des Wismuths sind noch mehrere bekannt; die zwischen diese letzte und die obige zu stehen kämen; sie bieten jedoch bis jetzt kein weiteres Interesse dar.

Wismuthmonoxyd: BiO; wird gewöhnlich Wismuthoxydul genannt, obgleich man ihm die atomistische Formel: $[BiO_2]$ beilegt. Die Verbindung entsteht, wenn das Wismuthoxyd bei Gegenwart von Kaliumhydrat mit gewissen reducirenden Körpern, wie z. B. Zinnchlorür behandelt wird, wobei dann dieses Oxyd als brauner voluminöser Niederschlag auftritt. — Es ist sehr leicht oxydirbar, geht mit Hydriumsalzen, z. B. Hydriumchlorür, behandelt in metallisches Wismuth und Wismuthchlorid über; ist sonst von keinem Interesse.

β. Mit Schwefel:

Wismuthsulfid: B_2S_3; Schwefelwismuth $[BiS_3]$. Kommt in der Natur krystallisirt als Wismuthglanz vor. Wird künstlich durch Zusammenschmelzen von Wismuth und Schwefel als blättrig-krystallinische Masse erhalten. Aus der Lösung des Wismuthchlorids in Salzsäure oder des gleich näher zu betrachtenden Wismuthtrinitrats wird das Wismuthsulfid durch Hydriumsulfür als schwarzes amorphes Pulver gefällt.

Das Wismuthsulfid liefert mit den Sulfhydraten der Natriumgruppe keine löslichen Sulfosalze und unterscheidet sich hierdurch wesentlich von dem Antimon und Goldsulfid.

Salzähnliche Verbindungen des Wismuths.

Wismuthtrinitrat: $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$; salpetersaures Wismuthoyd: $[BiO_3, 3NO_5 + 10H_2O]$. Diese Verbindung entsteht unter stürmischer Gasentwicklung, wenn Wismuth mit Hydriumnitrat behandelt wird. Aus der concentrirten Lösung schiesst sie in grossen schönen Krystallen an. Wie schon aus der Polarformel hervorgeht, ist diese Verbindung als Analogon des Chlorids zu betrachten, indem in ihm 3 Mgte. Nitrogentrioxyd: (NO_3) als

elektronegatives Radical dieselbe Function haben, wie in dem Chlorid die 3 Mgte. Chlor. Wie aus dem Wismuthoxyd und Hydriumchlorür Wasser und Wismuthchlorid, so geht aus dem Oxyd und Hydriumnitrat das Wismuthtrinitrat hervor:

Bi_2O_3 u. $6HCl$ geb. $3H_2O$ u. $2BiCl_3$

Bi_2O_3 u. $6H(NO_3)$ geb. $3H_2O$ u. $2Bi(NiO_3)_3$.

Das Wismuthtrinitrat ist nicht bloss nach seiner Formel, sondern auch in seinen Reactionen das Analogon des Chlorids. Wie dieses mit Hydriumchlorür eine in Wasser lösliche Verbindung giebt, so liefert auch das Wismuthtrinitrat mit Hydriumnitrat und Hydriumchlorür in Wasser lösliche Verbindungen. Durch reines Wasser wird das Trinitrat unter Bildung von Hydriumnitrat und Ausscheidung eines weissen Pulvers von Wismuthoxynitrat, also ganz ähnlich wie das Chlorid, zersetzt.

Wismuthoxynitrat: $BiO(NO_3) + H_2O$; Bismuthylnitrat: $(BiO)NO_3 + H_2O$; basisch-salpetersaures Wismuthoxyd: $[BiO_3, NO_5 + 2HO]$. Es wurde oben dargethan, wie aus der Wechselwirkung von Wasser und Wismuthchlorid das Oxychlorid hervorgeht, ganz auf dieselbe Weise entsteht das Oxynitrat aus Wismuthtrinitrat.

$BiCl_3$ u. H_2Cl giebt $2HCl$ u. $Bi(OCl)$.

$Bi(NO_3)_3$ u. H_2O giebt $2H(NO_3)$ u. $Bi(O(NO_3))$.

Man erhält dieses Oxynitrat als blendend weisses schuppiges Pulver, wenn man die durch Hydriumnitrat und Wismuthtrinitrat erhaltene wässrige Lösung in eine grössere Menge Wasser giesst. (In der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit befindet sich fasst nur Hydriumnitrat). Das Wismuthoxynitrat wird durch sehr viel Wasser noch weiter zersetzt indem ihm dadurch sämmtliches Nitrogentrioxyd entzogen wird, so dass zuletzt Wismuthhydrat hinterbleibt: $BiO(NO_3)$ u. H_2O giebt $HBiO_2$ u. HNO_3.

Das Wismuthoxynitrat findet unter dem Namen *Magisterium Bismuthi* als Arzneimittel Anwendung. Früher wurde es auch als Schminke benutzt und führte den Namen Schminkweiss.

Das dem Wismuthoxyd (Wismuthtrioxyd) analoge Wismuthtrisulfat: $Bi_2(SO_4)_3$ scheint bis jetzt noch nicht in fester Form bekannt zu sein. Dampft man aber eine Lösung von Wismuthnitrat, die mit einem Ueberschuss einer Lösung von Kaliumsulfat vermischt ist, ab, so erhält man Krystalle eines Salzes, dessen Zusammensetzung am besten durch die Formel: $(K_2SO_4)_3 + Bi_2(SO_4)_3$ oder $K\,Bi_{1/3}, SO_4$ ausgedrückt ist. Dieses Salz ist von theoretischem Interesse, weil es deutlich zeigt, dass, wie schon aus dem triodigen Charakter des Wismuths hervorgeht, $\frac{1}{3}$ Mgt. Wismuth einem Mgt. Kalium oder was dasselbe ist 1 Mgt. Wismuth 3 Mgtn. Kalium aequivalent ist.

Wismuthoxysulfat: $Bi_2O_2(SO_4)$; Bismuthylsulfat: $(BiO)_2SO_4$; basisch-schwefelsaures Wismuthoxyd: $[BiO_3, SO_3]$. Durch Behandeln von Wismuthoxyd mit wässrigem Hydriumsulfat entsteht eine farblose Lösung. In dieser kann das oben erwähnte Wismuthtrisulfat angenommen werden: B_2O_3 u. $3H_2SO_4$ geb. $3H_2O$ u. $Bi_2(SO_4)_3$. Beim Abdampfen der Lösung und gelindem Erhitzen hinterbleibt ein weisser in Wasser löslicher

Rückstand, welcher als Wismuthoxyd zu betrachten ist, in welchem einem Mgt. Schwefeltetroxyd als Radical die Function eines Mgts. Oxygen zukommt. Derselbe Körper entsteht auch als weisser Niederschlag, analog dem Wismuthoxychlorid und Oxynitrat, wenn die Lösung des Wismuthtrisulfats mit viel Wasser versetzt wird.

Setzt man zu der Auflösung des hydriumnitrathaltigen Wismuthtrinitrats Hydriumsulfat, so scheiden sich zarte mikroskopische Nadeln aus, deren Zusammensetzung am Besten durch die Formel: $HBi(O(SO_4)) + H_2O$ gegeben sein möchte und sie wären demnach als Wismuthhydrat zu betrachten, in welchem 1 Mgt. Oxygen durch 1 Mgt. Schwefeltetroxyd vertreten wäre. Die Verbindung wird gewöhnlich als ein zweites basisches schwefelsaures Wismuthoxydsalz aufgeführt und durch die atomistische Formel: $[BiO_3, 2SO_3 + 3HO]$ bezeichnet.

Auf ähnliche Weise wie das Wismuthoxysulfat werden auch Wismuthoxyphosphate als weisse Niederschläge erhalten.

Legirungen des Wismuths.

Einige der Wismuthlegirungen zeichnen sich durch ganz besonders niedern Schmelzpunkt aus. Von Interesse sind bis jetzt nur die Legirungen des Wismuths mit Zinn und Blei, indem sie sich ihrer Leichtschmelzbarkeit wegen zum Abgiessen gewisser Gegenstände, zu Clichés etc. ganz besonders gut eignen.

Eine Legirung von 1 Gwth. Zinn, 1 Gwth. Blei und 2 Gwthn. Wismuth schmilzt schon bei 94°, eine andere aus 3 Gwthn. Zinn, 5 Gwthn. Blei und 8 Gwthn. Wismuth schmilzt bei 98°; beide Legirungen schmelzen also schon in Wasser von weniger als 100°. (Rose's leicht flüssiges Metallgemisch.) — Je weniger die Legirung Wismuth enthält, desto höher liegt ihr Schmelzpunkt, so dass sich aus diesen drei Metallen Legirungen darstellen lassen, die zwischen 94° und 200° bei jeder beliebigen Temperatur flüssig werden.

Wird diesen drei Metallen noch Quecksilber beigemengt, so wird die Legierung natürlich noch viel leichtflüssiger. Man hat sich solcher Mischungen zuweilen zum Einspritzen anatomischer Präparate dedient.

Gold.

Mgt: 196 = Au; Atgt: 196 = [*Au*].

Syn. **Aurum.**

Vorkommen. Das Gold kommt fast nur gediegen vor; zuweilen in Verbindung mit Silber und Tellur (Blättertellur, Schrifttellur). Es gehört zu den sehr verbreiteten Metallen.

Gewinnung. Ein grosser Theil des Goldes kommt in den Goldsandlagern in Gestalt feiner Blättchen, kleiner Körner oder grösserer Klumpen vor und wird durch Waschen mechanisch daraus geschieden. Aus weniger reichen

Golderzen, in welchen es zerstreut oder in unsichtbar kleinen Theilchen eingesprengt ist, wird es durch ähnliche Processe wie das Silber gewonnen.

Fast alles Silber ist goldhaltig. Um es daraus abzuscheiden, wird das Silber mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Es entsteht Silbersulfat, welches in Wasser gelöst, das Gold als feines Pulver zurücklässt. (Aus der Lösung des Silbersulfats wird das Silber durch metallisches Kupfer gefällt). Bei $\frac{1}{4}$ Goldgehalt wird das Silber in Salpetersäure gelöst, wobei ebenfalls das Gold zurückbleibt. Quartscheidung). Silber, welches viel Gold enthält, d. h. silberhaltiges Gold, wird dagegen mit Königswasser behandelt. Es geht dadurch das Gold in Lösung und das Silber bleibt als Chlorür zurück. Aus der Lösung wird das Gold durch Eisenvitriol niedergeschlagen. —

Eigenschaften. Das Gold krystallisirt im Würfel und Octaëder. Durch Elektrolyse kann es auch in Blättchen krystallisirt erhalten werden. Es ist in hohem Grade politurfähig, schmilzt etwas schwerer als Kupfer und zeigt im Fluss eine bläulich grüne Farbe. Beim Erstarren zieht es sich sehr stark zusammen. In sehr hoher Hitze flüchtig. Es ist ziemlich weich, aber doch zähe und ist das geschmeidigste aller Metalle. Es kann zu Blättchen von $\frac{1}{20000}$ Linie Dicke ausgeschlagen werden, welche dann mit grüner Farbe durchscheinend sind. 1 Gran lässt sich zu einem 500 Fuss langen Draht ausziehen. Specifisches Gewicht 19,3.

Gegen Oxygen verhält sich das Gold ganz indifferent. Mit Chlor vereinigt es sich direkt, von Hydriumsalzen wird es nicht angegriffen, durch Königswasser aber in Goldchlorid übergeführt.

a. Gold und die elektronegativen Monode.

Goldchlorür: $AuCl$. Es entsteht durch Erhitzen des Goldchlorids bis zu 150°, wobei dieses einen Theil seines Chlors abgiebt. Es ist in Wasser unlöslich. Wird es damit behandelt, so zerfällt es, in der Kälte langsam, beim Erhitzen sogleich, in metallisches Gold und Goldchlorid. —

Natrium-Goldchlorür: $NaCl, AuCl$ oder $NaAu(Cl_2)$ ist ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

Goldchlorid: $AuCl_3$. Wird am Einfachsten durch Behandeln des Goldes mit Königswasser erhalten. Die gelbe Lösung wird beim Eindampfen immer dunkler und hinterlässt endlich eine braune krystallinische Salzmasse. An der Luft sehr zerfliesslich, sehr leicht löslich. Die Lösung ist je nach der Concentration braun oder gelb. Die Masse giebt sehr leicht Chlor ab, so dass es sehr schwierig ist auf diese Weise ganz reines Chlorid zu erhalten, da ihm stets etwas Chlorür beigemengt ist. Das ganz reine Chlorid erhält man am Besten durch Zersetzung des Chlorürs mittelst Wasser. — In der Hitze wird das Chlorid zersetzt, es hinterlässt unter Chlorentwicklung metallisches Gold. — Durch die meisten oxydirbaren Stoffe wird das Gold aus dem Chlorid abgeschieden; so durch Eisenvitriol, Schwefeldioxyd, durch alle Metalle (wodurch sich das Gold als das elektronegativste Metall erweist), und endlich durch die meisten organischen Substanzen. Die Reaction zwischen Ferrosulfat und

Goldchlorid z. B. ergiebt sich aus folgendem Schema: $2\,AuCl_3$ u. $3\,Fe_2SO_4$ geb. $3\,Fe_2'SO_4$ u. $3\,Fe'Cl_3$ u. $2\,Au$. — Auch in Alkohol und Aether ist das Chlorid leicht löslich. Schüttelt man eine wässrige Lösung von Goldchlorid mit Aether, so entzieht dieser dem Wasser das Chlorid vollständig. (Die ätherische Lösung ist sehr geeignet zum Vergolden von Eisen).

Interessant ist das Verhalten des Goldchlorids zu den Salzen des Hydriums: Wird die concentrirte wässrige Lösung des Chlorids mit Hydriumsulfat -Arsenat, -Phosphat etc. versetzt, so scheidet sich das Chlorid unverändert aus. Es ist diess ein Verhalten, welches deutlich zeigt, dass diese Verbindung durchaus nicht den Charakter eines Salzes hat, wie allgemein angenommen wird. (Dasselbe gilt von dem Zinnchlorid und wahrscheinlich auch vom Platinchlorid. Diese letztern sind die Analoga des Carbon- und Siliciumchlorids, wie das Goldchlorid das Analogon des Arsen- oder Antimonchlorids ist.)

Mit den Chlorüren der elektropositiven monodigen Metalle bildet das Goldchlorid Chloridsalze oder Chloraurate.

Kaliumchloraurat: *) $KAu(Cl_2)_2 + 2\frac{1}{2}\,H_2O$ (?); Kalium-Goldchlorid $[KCl, AuCl_3 + 5\,HO]$. — Es bildet gestreifte Prismen oder dünne 6seitige Tafeln, welche an der Luft verwittern und bei 100^0 das Wasser abgeben. Das wasserfreie Salz $KAu(Cl_2)_2$ schmilzt beim Erhitzen, giebt Chlor ab und erstarrt beim Erkalten zu einer gelben Masse von: KCl, $AuCl$.

Wird das Kaliumchloraurat in einem Strom von Hydrium erhitzt, so hinterlässt es Gold und Kaliumchlorür. Auf diese Weise wurde das Mischungsgewicht des Goldes ermittelt. Man fand, dass in dem Salz auf 1 Mgt. Kalium 4 Mgte. Chlor und 196 Gewichtstheile Gold enthalten sind. Es ist daher 196 bei der Annahme der Formel: $KAuCl_4$ für das Kalium-Goldchlorid das Mischungsgewicht des Goldes. Mischungsgewicht des Goldes.

Natriumchloraurat: $NaAu(Cl_2)_2 + 2\,H_2O$, krystallisirt in 4seitigen Prismen und ist luftbeständig. — Ammoniumchloraurat: $(H_4N)\,ACl\,(Cl_2)_2 + H_2O$; durchsichtige Nadeln. — Caliumchloraurat: $CaAu(Cl_2)_2 + 3\,H_2O$. — Magniumchloraurat: $MgAu(Cl_2)_2 + 6\,H_2O$. — Goldchloraurat: $Au, Au(Cl_2)_2$. —

Die Verbindungen des Broms mit Gold sind der Chlorverbindung ganz ähnlich.

Goldiodür: AuI_2 Fügt man zu der Auflösung von Goldchlorid Kaliumiodür, so scheidet sich unter Freiwerden von Jod unlösliches Goldiodür aus. Die Verbindung ist sehr unbeständig und wird schon durch Weingeist in Gold und Jod zerlegt.

Goldiodid: AuI_3. Sehr unbeständig; zerfällt leicht in Jod und Goldiodür; wird als Niederschlag erhalten, wenn eine Lösung von Kaliumiodür mit Goldchlorid versetzt wird. Aus der über dem Niederschlag stehenden Lösung schiesst beim Verdampfen Kaliumiodaurat in glänzenden schwarzen Krystallen an.

* Analog den Antimono- und Silico-chloriden, könnten wir diese Verbindungen auch Aurochloride nennen.

b. Gold und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Das der Formel: Au_2O entsprechende Oxür ist noch nicht bekannt, wohl aber existirt eine Verbindung, welche auf 1 Mgt. Gold, 1 Mgt. Hydrium und 1 Mgt. Oxygen enthält, und die daher als Goldhydrat betrachtet werden kann. Die Verbindung wird erhalten, wenn Goldchlorür mit kaltem wässrigem Kaliumhydrat behandelt wird. Sie ist in hohem Grade unbeständig.

Goldoxyd: Au_2O_3: zuweilen auch Goldsäure genannt: [AuO_3]. Um dieses Oxyd darzustellen versetzt man eine Lösung von Goldchlorid mit Natriumcarbonat und kocht. Das Goldoxyd scheidet sich dabei als gelbbraunes amorphes Pulver aus. In der darüberstehenden Lösung befindet sich neben Natriumchlorür noch Natriumaurat. Giebt man nun zu dieser Lösung Hydriumsulfat, so scheidet sich gelbliches Hydriumaurat (Goldoxydhydrat) aus.

Bei anfangender Glühhitze spaltet sich das Goldoxyd in Gold und Oxygen. Gegen Hydriumsalze verhält es sich im Ganzen sehr indifferent. Wird es mit concentrirtem Hydriumnitrat oder -sulfat behandelt, so entstehen lösliche Verbindungen, die dem Chlorid und Oxyd entsprechend als: $Au(NO_3)_3$ und $Au_2(SO_4)_3$ zu betrachten sein möchten. Bei Zugabe von Wasser scheidet sich wieder Goldoxyd ab.

Mit wässrigem Kalium- und Natriumhydrat liefert das Goldoxyd die entsprechenden in Wasser löslichen Aurate. Höchst interessant ist auch die Reaction, welche eintritt, wenn Goldoxyd mit Kaliumchlorür gekocht wird. Es erfolgt Lösung, und in dieser Lösung befindet sich neben Kaliumchloraurat eine aequivalente Menge Kaliumaurat.

Kaliumaurat: $KAuO_2 + 3H_2O$ wird durch Verdampfen der wässrigen Lösung (zuletzt über Schwefelsäure) in warzenförmig gruppirten Nadeln erhalten. —

Durch Wechselwirkung von Salzlösungen mit der Lösung des Kaliumaurats können die übrigen Aurate erhalten werden.

Das Hydriumaurat (Goldoxydhydrat) ist bis jetzt bloss als amorpher Niederschlag bekannt.

Knallgold: *(Aurum fulminans)*. Dieser Körper war schon den Alchymisten bekannt. Er entsteht durch Digestion von Goldoxyd mit Ammoniak, oder dadurch, dass man Goldchloridlösung durch überschüssiges Ammoniak fällt. Das Knallgold ist ein gelbbraunes Pulver. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Man giebt ihm gewöhnlich die atomistische Formel: [$AuO_3, 2H_3N$.] — Es explodirt durch Reiben, Stoss und Erhitzen äusserst heftig. (Darf nicht im trocknen Zustande aufbewahrt werden.) Es verhält sich gegen Reagentien sehr indifferent, selbst concentrirte Salpetersäure wirkt wenig darauf ein.

Cassius. Goldpurpur: Wird Goldchloridlösung mit einem Gemische von Zinnchlorür und Zinnchlorid versetzt, so entsteht ein brauner, violetter oder purpurfarbener Niederschlag. Derselbe Körper wird erhalten, wenn eine Lösung von Goldchlorid mit metallischem Zinn behandelt wird. Seine Zusam-

mensetzung ist nicht mit Sicherheit ermittelt; folgende empirische Formel: $Au_2 Sn_3 O_3 + 2 H_2O$ mag das Verhältniss der in ihm enthaltenen Stoffe ausdrücken. Man glaubte lange Zeit, dass der Niederschlag metallisches Gold enthalte: allein der Umstand, dass Quecksilber kein Gold daraus auszieht spricht dagegen. In Ammoniak ist der Niederschlag löslich, aus der Lösung setzt sich metallisches Gold ab, und Ammoniumstannat bleibt in Lösung.

Glasflüsse werden dadurch rosenroth bis rubinroth gefärbt. Die Verbindung findet als Glas- und Porzellanfarbe Anwendung. —

In der Hitze spaltet sich das Goldsulfür wieder in Gold und Schwefel.

β. Mit Schwefel.

Gold und Schwefel vereinigen sich unter keiner Bedingung direct mit einander; auch verhält sich das Gold gegen das Hydriumsulfür ganz indifferent.

Goldsulfid: $Au_2 S_3$. Man erhält es als schwarzen amorphen Niederschlag, wenn eine Lösung von Goldchlorid mit Hydriumsulfür behandelt wird.

Mit löslichen Sulfhydraten bildet das Goldchlorid in Wasser meist lösliche Sulfosalze, Sulfaurate, Versetzt man daher eine Lösung von Goldchlorid z. B. mit Ammoniumsulfhydrat, so entsteht anfangs ein Niederschlag von Goldsulfid, welcher aber bei Zugabe von mehr Sulfhydrat wieder verschwindet, indem eine Lösung von Ammoniumsulfaurat entsteht.

Sulfaurate entstehen ausserdem noch, wenn feinzertheiltes Gold mit Sulfüren und Schwefel zusammen geschmolzen wird. — Im Ganzen genommen, sind die Goldsulfaurate noch sehr wenig untersucht.

γ. Mit Tellur.

Einige tellurhaltige Golderze werden in Siebenbürgen gefunden und dort bergmännisch verarbeitet.

b. Gold und die elektronegativen Triode.

Verbindungen von Gold und Nitrogen sind bis jetzt nicht bekannt.

Beim gelinden Erhitzen von Gold in Phosphordampf entsteht eine graue Verbindung die auf 2 Mgte. Gold 3 Mgte. Phosphor enthält; in stärkerer Hitze spaltet sich die Verbindung wieder in Gold und Phosphor.

Eben so lässt sich das Gold in der Hitze mit Arsen und Antimon vereinigen. Beim längern Erhitzen der Verbindungen an der Luft hinterlassen sie reines Gold.

Legirungen.

Das Gold lässt sich durch Zusammenschmelzen fast mit allen Metallen legiren und bildet mit dem Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur Amalgame. Dieses Verhalten ist sowohl für die Gewinnung des Goldes von Bedeutung (siehe oben) als für die weiter unten zu beschreibende Feuervergoldung.

Ausserdem sind bis jetzt nur die Legirungen des Goldes mit Silber und Kupfer von Bedeutung.

Wegen seiner geringen Härte findet reines Gold so gut wie gar keine Anwendung. Fast alles verarbeitete Gold enthält entweder Silber oder Kupfer oder beide Metalle zugleich, da es durch die Beimengung dieser Metalle bedeutend härter und zugleich leichter schmelzbar wird.

Fast in allen Ländern existiren über den Goldgehalt der verarbeiteten Goldlegirungen gesetzliche Bestimmungen.

Die französischen Goldmünzen haben z. B. einen Gehalt von $\frac{900}{1000}$ Gold. Die preussischen Friedrichsd'or haben nahezu denselben Gehalt, die holländischen und österreichischen Ducaten sind dagegen bedeutend reicher an Gold, indem ihr Goldgehalt $\frac{974}{1000}$ beträgt.

In Deutschland wird der Goldgehalt durch das Wort karätig ausgedrückt. Die Einheit ist daselbst 1 Mark Gold = 288 Gran = 24 Karat, und man nennt auch hier wie beim Silber eine Mark mit einem andern Metall versetztes Gold eine beschickte Mark. Je nach der Anzahl der in einer Mark enthaltenen Goldes nennt man dasselbe so oder so viel karätig. Legirtes Gold, welches in 24 Gwthn. 18 Gwthe. reines Gold enthält, wird demnach 18 karätig genannt. Sein Gehalt ist $\frac{18}{24}$ entsprechend dem französischen $\frac{750}{1000}$.

Um den Goldwaaren eine reine Goldfarbe zu ertheilen, wird das an der Oberfläche befindliche Kupfer entfernt. Man erreicht diess am besten dadurch, dass die Gegenstände geglüht werden, wodurch sich das Kupfer oxydirt, worauf dann das entstandene Kupferoxyd durch Eintauchen in verdünnte Salpetersäure leicht entfernt werden kann. — Sollen die Gegenstände eine dicke Schicht von reinem Gold erhalten, so legt man sie einige Zeit ($\frac{1}{4}$ Stunde) in einen aus Salpeter, Kochsalz, Alaun und Wasser gebildeten Teig. Dabei wird durch das freiwerdende Chlor Kupfer, allenfalls auch Silber und Gold an der Oberfläche in Chlorür übergeführt, das Gold aber gleich wieder durch das übrige Kupfer galvanisch auf die Oberfläche der Gegenstände niedergeschlagen.

Vergolden.

Die verschiedenen Methoden sind denen bei der Versilberung der Metalle beschriebenen ganz ähnlich.

a. Feuervergoldung. Man trägt auf die sorgfältig gereinigten Gegenstände mittelst Bürsten Goldamalgam auf und entfernt dann das Quecksilber durch Erhitzen (unter einem gut ziehenden Rauchfang). b. Galvanische Vergoldung. Jetzt die gewöhnliche. Man schlägt aus gewissen Cyanverbindungen das Gold mittelst des elektrischen Stroms auf der Oberfläche der Gegenstände nieder. Näheres darüber siehe unter den Cyanverbindungen des Goldes.

Dass sich zum Vergolden von Stahl oder Eisen eine Auflösung von Goldchlorid in Aether eignet, wurde oben schon bemerkt.

Rhodium.

Mgt: 104* = Rh; Atgt: 52 = [*Rh*].

Vorkommen und **Geschichte.** Dieses Metall ist zu 1 bis 3 Procent im rohen Platin enthalten, in welchem es 1804 von *Wollaston* entdeckt wurde. Seinen Namen erhielt es von der rothen Farbe seiner Salze.

Eigenschaften. Das Rhodium ist strengflüssiger als Platin und nur im zusammengesinterten Zustand bekannt; silberweiss, spröde, sehr hart, von 11 specifischem Gewicht. Wird es im fein zertheilten Zustand an der Luft erhitzt, so oxydirt es sich. Gegen Hydriumsalze verhält es sich ganz indifferent. Wird es mit Kalium-Hydriumsulfat zusammengeschmolzen, so entsteht eine in Wasser lösliche Verbindung.

a. Rhodium und die elektronegativen Monode.

Rhodiumchlorür: Rh Cl. In Wasser löslich.

Rhodiumchlorid: $Rh\,Cl_3$. Hinterbleibt beim Eindampfen als krystallinische schwarzbraune Masse, in Wasser mit rosenrother Farbe löslich.

Natriumrhodiochlorid: $Na_3\,Rh\,Cl_6 + 12\,H_2O$, schiesst aus der wässrigen Lösung in Prismen an. — Kaliumrhodiochlorid: $K_2RhCl_5 + H_2O$ krystallisirt ebenfalls in Prismen. Durch die Analyse dieses Salzes wurde das Mischungsgewicht des Rhodiums bestimmt und als 104 (Atomgewicht 52) gefunden.

b. Rhodium und die elektronegativen Diode.

Rhodiumoxyd: $Rh_4\,O_3$; Rhodiumsesquioxyd: $[Rh_2\,O_3]$ entsteht durch Erhitzen des Rhodiums bei Luftzutritt. Es ist ein schwarzer, sehr indifferenter Körper; bei beginnender Weissgluth spaltet er sich wieder in Metall und Oxygen.

Ausserdem sollen noch mehrere Verbindungen existiren, welche auf die Bestandtheile von 1 Mgt. dieses Oxyds 3 oder 5 Mgte. Wasser enthalten, und die daher die Hydrate dieses Oxyds genannt werden.

Rhodiumsulfid: Hydriumsulfür und Ammoniumsulfhydrat scheiden aus den wässrigen Lösungen der Rhodiumsalze bei gewöhnlicher Temperatur erst nach langer Zeit, beim Erhitzen sogleich schwarzes Rhodiumsulfid ab. — Sämmtliche hierher gehörige Verbindungen sind bis jetzt nur höchst unvollkommen gekannt.

* Danach ist das Mischungsgewicht des Rhodiums in der Tabelle S. 39 abzuändern.

Ruthenium.

Mgt: 104* = Ru; Atgt: 52 = [*Ru*].

Dieses Element ist in sehr geringer Menge (zu 1 bis 1½ Procent) in dem beim Auflösen des rohen Platins Zurückbleibenden, und in dem Osmium-Iridium zu 3 bis 6 Procent enthalten. — Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich; das so entstandene Oxyd ist in noch höherer Temperatur nicht wieder zersetzbar. — Von Hydriumsalzen wird das Metall nicht, von Königswasser kaum angegriffen.

a. Ruthenium und die elektronegativen Monode.

Rutheniumdichlorid: Ru Cl_2; wird durch directe Vereinigung von Ruthenium und Chlor in der Hitze erhalten. In Wasser unlöslich.

Rutheniumtrichlorid: Ru Cl_3; man erhält es durch Einwirkung von Hydriumchlorür auf das entsprechende Hydrat. Es bildet mit den Chlorüren der Natriumgruppe sogenannte Doppelchlorüre. Durch die Analyse des Kaliumruthenochlorids; K_2Ru Cl_5 ergab sich als Mischungsgewicht des Rutheniums die Zahl: 104 (Atomgewicht: 52).

Mischungsgewicht.

a. Ruthenium und die elektronegativen Diode.

Rutheniummonoxyd: Ru O; Rutheniumoxydul: [*Ru O*] und Rutheniumoxyd: Ru_2 O_3; Rutheniumsesquioxyd: [Ru_2 O_3) wurden dargestellt; beide Oxyde sind aber nur unvollkommen bekannt. Ausserdem soll noch eine Verbindung existiren, welche auf 2 Mgte. Oxyd 3 Mgte. Wasser enthält. Es wurde ihr die atomistische Formel: [$Ru_2 O_3$ + 3 *HO*] gegeben.

Wird eines der obigen Oxyde mit Salpeter geschmolzen, so entsteht bei der Behandlung mit Wasser eine gelbe Lösung, welche ein Kaliumrutheniat enthält.

Rutheniumsulfid. In der wässrigen Lösung von Rutheniumchlorid entsteht durch Ammoniumsulfhydrat ein schwarzer Niederschlag. Er liefert mit überschüssigem Ammoniumsulfhydrat lösliches Ammoniumsulforutheniat.

VIII. Gruppe.

Wolfram, Vanadin, Molybdän, Niob und Tantal.

Diese fünf Elemente stellen wir hier in eine Gruppe zusammen und nennen dieselbe nach dem wichtigsten derselben die Molybdängruppe. Unsere Kenntniss in Betreff dieser Elemente sind in vieler Beziehung noch lückenhaft.

* Danach wäre das Mischungsgewicht des Rutheniums in der Tabelle Seite 39 abzuändern.

In ihrem chemischen Verhalten reihen sie sich zunächst an das Boron an, weshalb wir sie als Triode betrachten, obgleich wir den triodigen Charakter dieser Elemente nicht mit Sicherheit aus dem, was uns bisher von ihren Chlorverbindungen bekannt ist, folgern können. —

Wolfram.

Mgt: 92* = W; Atgt: 92 = [*W*].

Syn. **Wolframium, Scheel,** oder auch **Tungsteinmetall.**

Vorkommen. Das Wolfram kommt nicht isolirt und überhaupt nur sehr sparsam in der Natur vor. Am häufigsten findet es sich in einem Mineral, welches denselben Namen führt, und ausser Wolframmetall noch Mangan, Eisen und Oxygen enthält.

Geschichte. Im Jahre 1781 stellte *Scheele* aus einem schwedischen Mineral, Tungstein genannt, einen Körper dar, der die Eigenschaften eines salzbildenden Oxyds hatte, und nannte ihn desshalb Tungsteinsäure. Einige Jahre später erhielten die Gebrüder *d'Elhuyart* denselben Körper aus dem Mineral Wolfram und schieden daraus das in ihm enthaltene Metall, welchem sie den Namen »Wolfram« gaben, im isolirten Zustand ab. Der Name Wolfram hat in Deutschland fast allgemeine Aufnahme gefunden; einige Chemiker jedoch nennen das Metall zu Ehren *Scheele's* „Scheel". Von den Engländern wird es Tungsten, von den Franzosen Tungstène genannt.

Darstellung und Eigenschaft. Das Wolframmetall wird am einfachsten durch Reduction eines der Wolframoxyde erhalten. Man erhitzt dasselbe entweder in einem Strome von Hydriumgas oder mit Kohle. Auf diese Weise dargestellt ist das Metall ein dunkelgraues Pulver. Im metallisch glänzenden Zustand tritt es auf, wenn statt Oxyd das weiter unten beschriebene Kaliumdiwolframat der Reduction unterworfen wird.

In hoher Hitze ist das Wolfram schmelzbar. Das geschmolzene Metall hat die Farbe und den Glanz des Eisens, ist sehr hart und spröde. Durch sein hohes specifisches Gewicht = 17 schliesst es sich an Platin und Gold an. Bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich; wird es aber, besonders im feinzertheilten Zustand, bis zum Rothglühen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Wolframoxyd.

a. Wolfram und die elektronegativen Monode.

Wolfram und Chlor verbinden sich nach mehreren Verhältnissen. Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind aber bei Weitem noch nicht so vollständig bekannt, als diess zur Aufstellung ihrer Formel nöthig ist. Es ist deshalb hier nothwendig, dieselben zum Theil aus den besser untersuchten Oxygenverbindungen abzuleiten.

* Hienach ist das Mischungsgewicht in der Tabelle 39 abzuändern.

Wolframdichlorid: $W Cl_2$. Leitet man über erhitztes metallisches Wolfram trocknes luftfreies Chlor, so bildet sich ein rothes wolliges Sublimat, dessen Zusammensetzung durch die Formel: $W Cl_2$ gegeben ist. Wir nennen diese Chlorverbindung daher Wolframdichlorid. Durch Wasser sowie auch durch die Feuchtigkeit der Luft wird es zersetzt, indem sich Wolframoxyd und Hydriumchlorür bildet.

Wolframtrichlorid: $W Cl_3$. Es entsteht als rothes Sublimat, wenn das entsprechende Oxyd mit wenig Kohle gemengt in einem Strome von trocknem Chlorgas erhitzt wird. Mit Wasser liefert es Hydriumchlorür und Hydriumwolframat.

Behandelt man das Wolframdichlorid in der Wärme mit Chlor, so erhält man ein Sublimat, dessen Zusammensetzung durch die Formel: $W_2 Cl_5$ ausgedrückt ist.

Die Verbindungen des Wolframs mit Brom sind denen mit Chlor ähnlich. — Verbindungen von Wolfram und Iod sind noch nicht bekannt.

Wolframtrifluorid: $W F_3$. Diese Verbindung entsteht durch Behandeln von Hydriumwolframat mit wässrigem Hydriumfluorür und Eindampfen zur Trockne.

b. Wofram und die elektronegativen Diode.

α. Mit Oxygen.

Es sind mehrere Verbindungen von Wolfram und Oxygen bekannt. Die gewöhnlichste und am besten bekannte ist das Wolframtrioxyd, weshalb auch mit der Betrachtung desselben begonnen werden soll.

Wolframtrioxyd: $W_2 O_3$; gewöhnlich Wolframsäure: [WO_3] genannt. Man stellt diese Verbindung entweder aus dem Tungstein, Calciumwolframat, oder, was häufiger der Fall ist, aus dem Mineral Wolfram, ein Eisen-Manganwolframat, durch Digestion des sehr feinen Pulvers mit Chlorwasserstoff- und Salpetersäure dar, wobei das Oxyd als citronengelbes Pulver zurückbleibt.

In der Hitze wird es durch Hydrium zu Metall reducirt und dieses letztere verbrennt beim Erhitzen wie oben schon bemerkt wieder zu Wolframtrioxyd. — Auf dieses Verhalten gründet sich die beste Methode zur Bestimmung des Mischungsgewichts des Wolframs. Im Mittel von fünf Versuchen wurde gefunden, dass in 100 Gwthn. des Oxyds 79,316 Gwthe. Wolfram enthalten sind. Die Eigenschaften des Oxyds sind nun jedenfalls am besten durch die Formel: $W_2 O_3$ ausgedrückt und bei Zugrundelegung dieser Formel berechnet sich daher das Mischungsgewicht des Wolframs als $\frac{79,316}{100 - 79,316} \cdot 24 = 92,03$.

Mgt. des Wolframs.

Bei der Oxydation wurde im Mittel von 3 Versuchen gefunden, dass in 100 Theilen des Oxyds 79,327 Gwthe. Wolfram enthalten sind und hieraus berechnet sich das Mischungsgewicht als 92,06. Wir setzen dafür die Zahl 92.

Mit den Oxüren bildet das Wolframtrioxyd Salze, welche wir Wolframate nennen. Gewöhnlich werden sie woframsaure Salze genannt. Sie

bieten in ihrer Zusammensetzung und in ihrem ganzen Charakter manches Eigenthümliche dar, so dass sich nicht wohl etwas Allgemeines darüber sagen lässt.

Kaliumwolframat. Trägt man in wässriges erhitztes Kaliumcarbonat Wolframtrioxyd ein, so scheiden sich aus der concentrirten Lösung beim Erkalten nadelförmige Krystalle aus, deren Charakter durch die Formel: $K_2 H_2, Wo_2 O_5$ gegeben sein möchte. Leitet man in die Lösung dieses Salzes Carbondioxyd, so scheidet sich ein schwer lösliches Salz in perlmutterglänzenden Krystallen aus. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel: $K_2 W_4 O_7 + 3 H_2 O$ gegeben, wonoch es als Analogon des Kaliumdiborats oder Kaliumdichromats zu betrachten sein möchte.

Natriumwolframat: Trägt man in eine heisse concentrirte Lösung von Natriumhydrat oder -carbonat Wolframtrioxyd ein, so krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung ein Salz der Formel: $Na Wo O_2 + H_2 O$ aus.

Ammoniumwolframat: $(H_4 N) W O_2$.

Nur in wässriger Lösung bekannt. Beim Abdampfen werden sogenannte saure Salze erhalten.

Die übrigen Wolframate sind wie schon erwähnt alle in Wasser unlöslich. Interesse haben nur das:

Calciumwolframat: $Ca W O_2$. Es entsteht künstlich als weisser Niederschlag beim Vermischen von Kaliumwolframatlösung mit einem Calciumsalz. Kommt in der Natur in schönen Krystallen als T u n g s t e i n oder S c h e e l i t vor.

Eisen-Manganwolframat. Hieher gehört das in der Natur vorkommende Mineral W o l f r a m. Es enthält das Eisen und Mangan in wechselnden Verhältnissen, sich jedoch genau zu ein Aequivalent ergänzend. Wir geben ihm daher die Formel: $(Fe_{1-n} Mn_n), W O_2$; wo $n < 1$.

Hydriumwolframat: $H_2 W O_2$; H y d r a t d e r W o l f r a m s ä u r e [*$W O_3$, $H O$*]. Es entsteht als weisser Niederschlag, wenn die Lösung des Kaliumwolframats mit einem Hydriumsalz versetzt wird. Es ist sehr leicht zersetzbar, indem es sich schon durch geringe Wärme, sowie durch concentrirte Salzlösungen in Oxyd und Wasser spaltet. Wird daher dieses Kaliumwolframat durch eine concentrirte Säure zerlegt und damit digerirt, so resultirt sogleich das Oxyd.

Natrium-Wolframwolframat. So wollen wir die interessante Verbindung nennen, welche durch Einwirkung von Hydrium auf das Natriumpolywolframat (saures wolframsaures Natron) in der Glühhitze entsteht. Leitet mam nämlich über dieses Salz* in der Glühhitze Hydriumgas, so bleiben nach dem Auflösen der erkalteten Masse goldgelbe lebhaft metallisch glänzende Würfel zurück, deren Zusammensetzung am einfachsten durch die Formel:

* Man erhält es am einfachsten durch Eintragen von Wolframtrioxyd in schmelzendes Natriumwolframat.

$Na_2 Wb_6 O_9$ gegeben sein möchte. Die atomistische Formel der Verbindung ist: [NaO, WO_3 + WO_2, WO_3]. Dieselben Würfel entstehen, wenn das schmelzende Polywolframat statt durch Hydrium durch Zink reducirt wird. —

Das analoge Kalium-Wolframwolframat krystallisirt in ausgezeichnet schönen violetten kupferglänzenden Nadeln. —

Wolframmonoxyd: W O; gewöhnlich braunes Wolframoxyd: [WO_2] genannt. Wird das Wolframtrioxyd bei schwacher Glühhitze mit Hydrium behandelt, so wird ihm der dritte Theil seines Oxygens entzogen, und es hinterbleibt obiges Oxyd als schwarzes zuweilen metallisch glänzendes Pulver. An der Luft unveränderlich.

Lässt man auf das Wolframoxyd verdünntes wässriges Hydriumchlorür und Zink einwirken, so findet durch das Hydrium *in statu nascenti* ebenfalls Reduction statt. Das Monoxyd wird nach dieser Methode in kupferrothen krystallischen Blättchen erhalten. Diese oxydiren sich jedoch sehr schnell an der Luft, auch schon unter der Flüssigkeit, wieder zu Wolframtrioxyd. Gegen Hydriumsalze verhält sich das Monoxyd indifferent. Von Königswasser wird es aber in Lösung übergeführt.

Blaues Wolframoxyd: $W_4 O_5$. Wird Wolframtrioxyd bei sehr gelinder Hitze mit Hydrium behandelt oder wird Ammoniumwolframat bei Luftabschluss erhitzt, so resultirt ein blaues Pulver, welchem obige Zusammensetzung entspricht. Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn irgend ein Wolframat mit einem Hydriumsalz versetzt, und das abgeschiedene Hydriumwolframat mit metallischem Zink behandelt wird.

Wird Wolframtrioxyd mit Borax am Platindraht in der innern Löthrohrflamme behandelt, so färbt sich die Boraxperle blau. In der Oxydationsflamme verschwindet die blaue Farbe wieder; durch die reducirende Wirkung von Zinn wird sie von Neuem hervorgebracht. Diese Verhalten ist für die Erkennung der Wolframverbindungen von Wichtigkeit.

Wolframoxychlorid: $W_2 O_2 (Cl_2)$. Atomistische oder Binär-Formel: [WCl_3 + $2\,WO_3$]. Leitet man über gelind erhitztes Wolframdioxyd Chlorgas, so bildet sich ein aus gelblich weissen Schuppen bestehendes Sublimat, welchem die Formel: $W_2 O_2 (Cl_2)$ entspricht, und welches gleichfalls als Analogon des Wolframtrioxyds zu betrachten ist, da in der Verbindung den 2 Mgtn. Chlor jedenfalls die Function von einem Mgt. Oxygen zukommt. Mit Wasser, somit auch an feuchter Luft, liefert diese Verbindung Hydriumchlorür und Hydriumwolframat; übrigens ist sie in jeder Beziehung das Analogon des Seite 489 besprochenen Chromoxychlorids: $(Cr_2) O_2 (Cl_2)$.

β. Mit Schwefel.

Die hier zu betrachtenden Verbindungen sind die vollkommensten Analoga der entsprechenden Oxygenverbindungen.

Wolframmonosulfid: WoS; Wolframsulfuret: [WS_2]. Es wird am Einfachsten durch Erhitzen des Wolframtrisulfids bei Ausschluss der Luft

erhalten. Ausserdem entsteht es auch durch directe Vereinigung von Wolfram und Schwefel. Schwarzes weiches Pulver, das durch Druck Metallglanz annimmt.

Wolframtrisulfid: $W_2\ S_3$; in der Regel bloss Wolframsulfid: [WS_3] genannt. Ist für sich sehr wenig gekannt. Brauner amorpher Körper, spaltet sich in der Hitze in Schwefel und Wolframmonosulfid. Erhalten wird es durch Erhitzen des Hydriumsulfowolframats. Mit Sulfüren, besonders denen der Natriumgruppe liefert es ganz ausgezeichnete Sulfosalze.

Die Sulfosalze der Natriumgruppe erhält man am einfachsten durch Behandeln der entsprechenden Wolframate mit Hydriumsulfür. Sie sind in Wasser löslich und entsprechen im Allgemeinen der Formel: $Me\ W\ S_2$. Auch die Sulfowolframate des Bariums, Strontiums und Calciums sind in Wasser löslich; die der übrigen Metalle sind meist unlöslich.

Kaliumsulfowolframat: $K\ W\ S_2$, schiesst aus der concentrirten Lösung in schöngelben Prismen an.

Hydriumsulfowolframat: $H\ W\ S_2$; wird als brauner amorpher Niederschlag erhalten, wenn die Lösung eines Sulfowolframats durch ein Hydriumsalz zersetzt wird: $2\ K\ W\ S_2$ u. $H_2\ S\ O_4$ giebt $K_2\ S\ O_4$ u. $2\ H\ W\ S_2$. — Beim Erhitzen spaltet es sich in Hydriumsulfür und Wolframsulfid.

c. Wolfram und die elektronegativen Triode.

Wird Wolframchlorid: $W\ Cl_2$ mit Ammoniak in der Hitze behandelt, so entsteht eine halb metallisch glänzende gesinterte Masse, deren Zusammensetzung durch die Formel: $W_3\ H_2\ N_3$ gegeben ist. Wird diese Verbindung in einem Strome von Hydriumgas erhitzt, so entweicht Ammoniak und zurück bleibt eine Verbindung, welche Hydrium, Wolfram und Nitrogen in einem Verhältniss enthält, wie diess folgende Formel zeigt, nämlich: $W_3\ H_2\ N_2$. — Wird Wolframtrioxyd in Ammoniakgas erhitzt, so entsteht eine schwarze Masse, deren Zusammensetzung durch die Formel: $W_7\ H_2\ N_4\ O_3$ gegeben ist. Ueber den eigentlich chemischen Charakter dieser äusserst interessanten Verbindungen ist man noch ganz im Unklaren.

Phosphor und **Wolfram** vereinigen sich durch Erhitzung direct zu einer grauen Masse. — Wird Wolframtrioxyd mit Hydriumphosphat im Kohlentiegel bei starker Hitze behandelt, so zeigen sich in der dabei entstehenden schwarzen Masse oft schöne Krystalle, deren Zusammensetzung die Formel: $W_4\ P$ entspricht. —

Ueber Verbindungen zwischen Wolfram und den übrigen Trioden ist nichts bekannt.

Vanad.

Mgt: 68,5* = V; Atgt: 68,5 = [*V*].

Syn. **Vanadium, Vanadin.**

Vorkommen. Dieses Element kommt nur sehr sparsam in der Natur vor. In Verbindung mit Blei oder Kupfer und Oxygen als Blei- und Kupfervanadat. In geringer Menge im Uranpecherz und manchen Eisenerzen, daher auch in manchem Eisen. Zur Darstellung des Elements eignet sich besonders das Bohnerz von Zellerfeld am Harze.

Geschichte. Das Vanad wurde im Jahre 1830 von *Sefström* entdeckt und von ihm nach der scandinavischen Gottheit Vanadis benannt.

Eigenschaften. Das durch Reduction des Vanadtrioxyd erhaltene Vanad ist ein schwarzes amorphes Pulver. Wird der mit Hydriumgas gemengte Dampf von Vanadchlorid durch eine rothglühende Röhre geleitet, so erhält man Vanad als eine tief eisengraue bräunliche metallglänzende, am Glase spiegelnde, innen krystallinische Rinde, theils als Haufwerk schwarzer und brauner Krystallblättchen und als schimmerndes Pulver. — An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, beim Erhitzen verbrennt es zu schwarzem Oxyd. Gegen Hydriumsalze verhält es sich indifferent, durch Hydriumnitrat erfolgt Oxydation und Lösung.

a. Vanad und die elektronegativen Monode.

Vanadchlorid: VCl_2. Bisher im wasserfreien Zustand nicht erhalten; wird aber Vanadtrioxyd mit wässrigem Hydriumchlorür behandelt, so entwickelt sich nach und nach Chlor und es entsteht eine schwärzlich braune Lösung, in welcher das Chlorid angenommen werden kann. Beim Verdunsten in der Wärme wird die Lösung allmälig blau.

Vanadtrichlorid: VCl_3. Dieses Chlorid entsteht, wenn über mit Kohle gemengtes Vanadoxür: V_2O Chlorgas geleitet wird. — Blassgelb, leichtflüchtig, in Wasser mit gelber Farbe löslich. Die Lösung lässt Chlor abdunsten und geht in Vanadchlorid über.

Das Vanadtrichlorid siedet schon bei 127°. Die Dichte des Gases wurde durch den Versuch als 87,6 (auf Luft = 1 bezogen als 6,41) gefunden. Demnach entsprechen, wie es die Regel verlangt 3 Volume des Gases einem Mischungsgewicht der Verbindung; denn $\frac{68,5 + 3 . 35,5}{2} = 87,5$. Das eine Volum Vanadgas und die drei Volume Chlor sind daher auf 2 Volume condensirt.

Vanadfluorid: VF_2. Es bildet mit den Fluorüren der Natriumgruppe hellblaue, krystallisirte, in Wasser leicht lösliche Vanadofluoride.

Vanadtrifluorid: VF_3. Weisse in Wasser leicht lösliche Masse.

* Hiernach ist das Mischungsgewicht in der Tabelle Seite 39 abzuändern.

b. Vanad und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Vanadoxür: V_2O; gewöhnlich Vanadsuboxyd genannt: [*VO*]. Diese Oxydationsstufe entsteht durch Reduction des Vanadtrioxyds mittelst Hydrium in der Glühhitze. — Schwarze fast metallisch glänzende Masse. An der Luft oxydirt es sich nach und nach höher. Durch Einwirkung von Chlorgas entsteht daraus Chlorid und Vanadtrioxyd. — Es leitet die Elektricität. —

Vanadmonoxyd: VO; vanadige Säure: [*VO_2*]. Es wird durch Erhitzen des Hydriumvanadits bei Ausschluss der Luft, oder durch Erhitzen von Vanadmonoxyd mit Vanadtrioxyd erhalten. — Mit den Oxüren bildet es Verbindungen, denen wahrscheinlich die generelle Formel: $M_2V_2O_3$ entspricht und die wir daher Vanadite nennen.

Die Vanadite der Natriumgruppe sind in Wasser mit brauner Farbe löslich. Durch Zufügen von Hydriumsalzen scheidet sich grauweisses Hydriumvanadit ab.

Das Vanadmonoxyd und noch besser das Hydriumvanadit liefert mit Hydriumsalzen meist lösliche Verbindungen, die als die Analoga des Vanadchlorids zu betrachten sind, die aber gewöhnlich Vanadoxydsalze genannt werden.

Vanaddinitrat: $V(NO_3)_2$. Die 2 Mgte. des hypothetischen Radicals Nitrogentrioxyd: (NO_3) hätten in ihm die Function des Chlors im Chlorid. Seine Entstehung ergiebt sich aus dem Schema: VO u. $2HNO_3$ geben H_2O u. $V(NO_3)_2$. Die Verbindung ist nur in wässriger Lösung bekannt. Nach dem Eindampfen hinterbleibt Vanadtrioxyd.

Vanadsulfat: $V(SO_4)$, gewöhnlich schwefelsaures Vanadinoxyd: [*VO_2 $2SO_3$*] genannt. Seine Entstehung ergiebt sich aus dem Schema: $2VO$ u. H_2SO_4 geb. H_2O u. $V(SO_4)$. Krystallisirt aus der wässrigen Lösung in blauen Krystallen, welchen die Formel: $V(SO_4) + H_2O$ entspricht.

Vanadtrioxyd: V_2O_3, Vanadsäureanhydrid: [*VO_3*]. — Wird durch Erhitzen des Ammoniumvanadats an der Luft erhalten. — Rostbraune amorphe Masse, schmilzt in der Rothglühhitze, erstarrt unter lebhaftem Erglühen zu einer krystallinischen gelblich rothen Masse in deren Höhlungen sich oft deutlich ausgebildete Krystalle zeigen. — Es wird sehr leicht desoxydirt, giebt aber nie an Kalium oder Natrium den ganzen Gehalt an Oxygen ab. Von Hydrium wird ihm auch in der stärksten Glühhitze nur $\frac{2}{3}$ des Oxygens entzogen; es hinterbleibt Vanadoxür. Auf diesem Verhalten beruht die einfachste Methode zur Bestimmung des Mischungsgewichts des Vanads. Es wurde auf diese Weise gefunden, dass aus 120,9 Gwthn. Vanadtrioxyd 100 Gwthe. Vanadoxür erhalten werden und dass bei der Wiederoxydation desselben 20,9 Gwthe. Oxygen aufgenommen werden. Nimmt man für die höchste Oxydationsstufe des Vanads die Formel: V_2O_3 an, welche aus der Dichte des Vanadchlorids folgt, so berechnet sich daraus das Mischungsgewicht des Vanads als 68,5; denn wenn 20,9 Gwthe. Oxygen von 100 Gwthn. Oxür aufgenommen

Mischg. des Vanads.

werden, so werden 2 Mgte. Oxygen = 32 Gwthn. von $\frac{100}{20,9}.32 = 153$ Gwthn. = 1 Mgt. Vanadoxür = V_2O aufgenommen. Wird von diesem das in ihm enthaltene Mgt. Oxygen abgezogen, so ergiebt sich das Mischungsgewicht des Vanads als $\frac{137}{2} = 68,5$.

Wird das Vanadtrioxyd mit Phosphorsalz oder Borax in der Reductionsflamme behandelt, so entsteht eine grüne Perle, indem sich ein Vanadphosphat oder -borat bildet, welches sich in dem geschmolzenen Phosphat oder Borat mit grüner Farbe löst.

Vanadate.

Mit den Oxüren bildet das Vanadtrioxyd Salze, welchen im Allgemeinen die Formel: $MeVO_2$ entspricht. Wir nennen sie Vanadate; ihr gewöhnlicher Name ist vanadinsaure Salze. Die Vanadate der Natriumgruppe sind farblos. Die der meisten übrigen Metalle zeigen eine gelbe Farbe, haben aber die merkwürdige Eigenschaft durch Erwärmen oder durch längeres Aufbewahren in wässriger Lösung oder unter Wasser farblos zu werden.

Kaliumvanadat: KVO_2; in Wasser löslich, nicht krystallisirbar. —

Kaliumdivanadat: $K_2V_4O_7 + 3H_2O$. Nach dieser Formel reiht sich das Salz innig an den Borax (Natriumdiborat) und an das Kaliumdichromat etc. an, so dass dadurch der Zusammenhang der Elemente Boron, Chrom, Vanad, Wolfram etc. auf's Klarste dargethan ist. Die atomistische Formel der Verbindung ist: $[KO, 2VO_3 + 3HO]$. Das Salz krystallisirt in orangegelben Blättchen.

Die entsprechenden Natriumsalze sind den Kaliumvanadaten ganz ähnlich.

Ammoniumvanadat: $(H_4N)VO_2$. Werden in die concentrirte Lösung des vorigen Salzes Stücke von Ammoniumchlorür gelegt, so scheidet sich dieses Salz in krystallinischen weissen Körnern ab. Dieses Verhalten ist von Wichtigkeit, weil darauf eine Methode beruht das Vanad von andern Körpern zu trennen. Ausserdem ist das Ammoniumvanadat das Material zur Darstellung des Vanadtrioxyds. —

Die übrigen Vanadate sind fast alle unlöslich oder schwerlöslich und werden durch Wechselzersetzung als Niederschläge erhalten.

Für uns haben nur noch folgende Interesse:

Hydriumvanadat: HVO_2; gewöhnlich Vanadsäurehydrat $[VO_3 + HO]$ genannt. Entsteht als braunrother amorpher Niederschlag, wenn ein lösliches Vanadat mit einem Hydriumsalz vermischt wird: $2KVO_2$ u. H_2SO_4 geb. K_2SO_4 u. $2HVO_2$. — Beim Erhitzen spaltet es sich in Wasser und Vanadtrioxyd. — Durch reducirende Substanzen, besonders bei Gegenwart eines Hydriumsalzes, wird es sehr leicht desoxydirt, so durch manche organische Substanzen, durch Schwefeldioxyd und Hydriumsulfür, und in der dabei entstehenden blauen Lösung befinden sich dann die oben erwähnten Vanadsalze. —

Wird Hydriumvanadat mit Hydrium *in statu nascenti* behandelt, dadurch z. B., dass man es mit wässrigem Hydriumchlorür übergiesst und in die Lösung metallisches Zink bringt, so entsteht eine blaue Lösung von Vanadchlorid. Hierauf gründet sich eine Erkennung der Vanadverbindungen bei analytischen Untersuchungen.

Bleivanadat: $Pb\,V\,O_2$; wird als unlöslicher amorpher Niederschlag erhalten. — Hierher gehört auch das Vanadinbleierz oder Braunbleierz, ein krystallisirtes Mineral, in welchem neben Tribleivanadat auch Bleichlorür enthalten ist. Es möchte ihm am besten die Formel: $3\,Pb_3\,V\,O_3 + Pb\,Cl$ entsprechen. (Vielleicht liesse es sich auch einfach als ein Vanadat betrachten, in welchem ein Theil des Oxygens durch Chlor vertreten ist. Seine Zusammensetzung möchte dann annähernd durch die Formel: $Pb_3\,V\,(O_{17/18}\,(Cl_2)_{1/18})_3$ gegeben sein). Die atomistische Formel des Minerals ist: $3\,(3\,Pb\,O,\,V\,O_3) + P\,Cl$.

Mit Schwefel.

Mit Schwefel bildet das Vanad die Analoga der Oxygenverbindungen.

Vanadmonosulfid: $V\,S$. Durch Behandeln von Vanadmonoxyd mit Hydriumsulfür in der Glühhitze. So erhalten verhält es sich gegen die wässrigen Hydrate der Natriumgruppe, so wie gegen Hydriumsalze, die oxydirenden ausgenommen, ganz indifferent.

Wird die Lösung eines Vanadsalzes mit einem wässrigen Sulfhydrat vermischt, so entsteht eine purpurrothe Flüssigkeit, welche mit Hydriumsalzen braunes Hydriumsulfovanadit: $H_2\,V_2\,S_3$ (?), als amorphen Niederschlag liefert. — Die löslichen Sulfovanadite sind alle purpurfarbig; die unlöslichen werden als amorphe Niederschläge durch Wechselzersetzung erhalten.

Vanadtrisulfid: $V_2\,S_3$. — Wird aus dem Hydriumsulfovanadat durch Erhitzen gewonnen. Schwarzbrauner amorpher Körper; liefert mit den Sulfüren, die den Vanadaten entsprechenden Sulfovanadate. — Die löslichen entstehen durch Behandeln von Vanadtrioxyd mit überschüssigem Sulfhydrat, oder durch Behandeln von wässrigen Vanadaten mit Hydriumsulfür etc. Die unlöslichen Sulfovanadate werden daraus durch Wechselzersetzung als amorphe Niederschläge erhalten. So entstehteht z. B. das

Hydriumsulfovanadat: $H\,V\,S_2$ durch Versetzen von Kalium- oder Ammoniumsulfovanadat mit Hydriumsulfat.

c. Vanad und die elektronegativen Triode.

Wird Ammoniumvanadchlorid in einem Strome von trocknem Ammoniakgas gelinde erhitzt, so entsteht eine Verbindung, welcher nahezu die Formel: $V\,N$ entspricht. In höherer Temperatur sollen Verbindungen entstehen, deren Zusammensetzung durch die Formeln: $V_2\,N$ und $V_3\,N$ gegeben ist. In der Weissgluth sollen diese Verbindungen in einem Strome von Ammoniakgas Vanad liefern.

Ueber das Verhalten des Vanads zu den übrigen elektronegativen Trioden finden sich fast keine Angaben. —

Molybdän.

Mgt: 46* = Mo; Atgt: 46 = [*Mo*].

Syn. **Molybdänum.**

Vorkommen. Kommt nur sparsam in der Natur vor; gewöhnlich in Verbindung mit Schwefel als Molybdänglanz oder Wasserblei oder in Verbindung mit Blei und Oxygen im Gelbbleierz: (Bleimolybdat).

Geschichte. *Scheele* stellte im Jahre 1778 aus dem Molybdänglanz das Molybdäntrioxyd dar, aus welchem dann *Hjelm* im Jahre 1782 das Metall abschied. Sein Name wurde von *μολύβδαινα*, dem grichischen Namen für Graphit, mit dem der Molybdänglanz grosse Aehnlichkeit hat, abgeleitet. —

Eigenschaften. Durch Reduction eines seiner Oxyde mittels Kohle in sehr hoher Hitze erhalten tritt es in strengflüssigen abgerundeten Körnern von der Farbe des matten Silbers und 8,6 specifischen Gewichts auf. Durch Hydrium in der Weissgluth reducirt ist es ein graues Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es an der Luft unverändert; bis zum anfangenden Glühen erhitzt oxydirt es sich zu braunem Oxyd; in höherer Temperatur entsteht unter Verglimmen Molybdäntrioxyd. —

Gegen Hydriumsalze verhält es sich sehr indifferent; nur mit Hydriumsulfat liefert es eine braune Flüssigkeit, durch Hydriumnitrat wird es oxydirt, und eben so wird es von Königswasser sehr leicht in Lösung übergeführt.

a. Molybdän und die elektronegativen Monode.

Man kennt bis jetzt nur zwei Verbindungen von Chlor und Molybdän.

Molybdänchlorid: Mo_2Cl_3. Entsteht durch Einwirkung von Molybdän auf Molybdänchlorid in der Glühhitze.

Molybdändichlorid: $MoCl_2$. Wird Molybdän in Chlor erhitzt, so entsteht ein sehr tief dunkelrothes Gas, welches sich zu dunkeln dem Iod ähnlichen Krystallen verdichtet. — Zerfliesst an der Luft zur schwarzen Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser blaugrün und durch mehrere Farbentöne endlich grüngelb wird. Die Lösung kann auch durch Behandeln von Molybdänmonoxyd oder Molybdäntrioxyd mit Hydriumchlorür und metallischem Kupfer erhalten werden.

Die Verbindungen mit den übrigen elektronegativen Monoden sind den Chlorverbindungen ähnlich und bieten kein weiteres Interesse dar. —

b. Molybdän und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen.

Molybdänoxür: Mo_2O: Molybdänoxydul: [*Mo O*]. Es entsteht durch Erhitzen des entsprechenden Hydrats bei abgehaltener Luft. —

* Danach ist das Mischungsgewicht in der Tabelle Seite 39 abzuändern.

Das Hydrat wird erhalten, wenn Hydriummolybdänat mit wässrigem Hydriumchlorür und Zink behandelt und die entstehende Lösung mit Ammoniak versetzt wird. Das sich ausscheidende braune Hydrat wird über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet.

Molybdänmonoxyd: Mo O; Molybdänoxyd: [*Mo* O_2]. Wird durch Reduction des Molybdäntrioxyds durch Hydrium in gelinder Hitze erhalten. — Dunkelbraunes Pulver. Gegen Hydriumsalze und Akalien indifferent. Beim Erhitzen an der Luft geht es in Trioxyd über.

Das entsprechende Hydrat entsteht, als rothbrauner amorpher Niederschlag, wenn das Molybdänchlorid mit wässrigem Kaliumhydrat versetzt wird. Das Hydrat lässt sich vielleicht als $H_2 Mo O_2$ oder $Mo H_2, O_2$ betrachten.

Hydriumsalze lösen das Hydrat mit purpurrother Farbe, indem salzähnliche Verbindungen entstehen, die aber sämmtlich als Analoga des Chlorids oder Monoxyds betrachtet werden müssen: Mo O, H_2 O u. $H_2 S O_4$ giebt $2 H_2 O$ und $Mo(SO_4)$.

Wird irgend eine Molybdänoxyd mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr in der Reductionsflamme behandelt, so entsteht ein schön grüngefärbtes Glas (durch Bildung eines Molybdänphosphats).

Die Boraxperle wird in der Reductionsflamme braunroth (vielleicht durch Bildung eines Molybdänmolybdänats).

Molybdäntrioxyd: $Mo_2 O_3$; Molybdänsäureanhydrid: [*Mo* O_3]. Wird am reinsten durch Glühen des Ammoniummolybdänats bei Luftzutritt erhalten. — So erhalten ist das Trioxyd eine weisse lockere Masse; es schmilzt in der Glühhitze und bildet beim Erkalten eine strohgelbe krstallinische Masse von 3,49 specifischem Gewicht. Wird es bei Luftzutritt geschmolzen, d. h. in einem Luftstrom, so sublimirt es in Blättchen oder Schuppen. In Wasser ist das Oxyd etwas löslich, ohne sich damit chemisch zu verbinden.

Man erhält es auch durch Oxydation der Molybdäns mittelst Salpetersäure, und durch Versetzen eines Molybdänats mit einem Hydriumsalz. Durch Rösten des Schwefelmolybdäns wird es als gelbes Pulver und zum Theil in glänzenden farblosen Krystallnadeln erhalten.

Mit Oxüren liefert das Molybdäntrioxyd Salze, welchen im Allgemeinen die Formel: $MeMoO_2$ entspricht. Wir nennen dieselben Molybdänate. Ausserdem giebt es noch eine grosse Anzahl sogenannter saurer Salze, deren Zusammensetzung durch die generelle Formel: $Me Mo O_2 + x Mo O_3$ gegeben sein mag und die wir anomale Molybdänate nennen könnten.

Die gewöhnlichen Molybdänate der Natriumgruppe sind in Wasser löslich; die der übrigen Metalle sind in Wasser unlöslich und werden als Niederschläge durch Wechselzersetzung erhalten.

Das Bleimolybdänat: $Bb Mo O_2$; findet sich in der Natur als Gelbbleierz in gelben Krystallen, deren Grundform ein Quadratoktaëder ist. Es ist mit der einen Form des Bleichromats isomorph.

Molybdänmolybdänat. Wird durch Versetzen eines Molybdänsalzes mit einem löslichen Molybdänat erhalten. In Wasser mit blauer Farbe löslich.

Entsteht auch, wenn die Lösung von Molybdäntrioxyd mit Hydriumchlorür und Zink behandelt wird.

Höchst eigenthümlich und interessant ist das Verhalten des Ammoniummolybdänats gegen Trihydriumphosphat. Wird nämlich irgend ein Phosphat mit Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss versetzt und zu dieser Lösung das Ammoniummolybdänat gegeben, so scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung ungefähr die Formel: $4\,((H_4N)_3PO_4) + 15\,(4\,Mo_2O_3 + H_2O)$ veranschaulichen mag. Der Körper ist in Wasser und Hydriumsalzen fast ganz unlöslich. Es beruht daher auf seiner Hervorrufung eine ausgezeichnete Methode zur Nachweisung der Gegenwart von Phosphaten. Die Verbindung ist daher für die Analyse von grosser Wichtigkeit.

Das nicht geglühte Molybdäntrioxyd giebt mit einigen Hydriumsalzen Lösungen, welche als Analoga des Trioxyds zu betrachten sind; sie mögen nach folgendem Schema entstehen: Mo_2O_3 u. $3\,H_2SO_4$ geb. $3\,H_2O$ u. $Mo_2(SO_4)_3$. Diese Lösungen sind theils farblos, theils gelb oder bräunlich. Sie werden durch Hydrium *in statu nascenti* zuerst blau, dann grün endlich schwarz. Auch Hydriumsulfür wirkt reducirend, färbt die Lösung blau und erzeugt bei Ueberschuss einen braunen Niederschlag von Molybdänsulfid.

Molybdänoxychlorid: $Mo_2O_2(Cl_2)$. Es entsteht durch Erhitzen von Molybdänmonoxyd mit Chlorgas. — Gelbliche Krystallschuppen, in der Hitze sublimirbar.

Mit Schwefel.

Molybdänsulfid: MoS. Kommt in der Natur als Molybdänglanz oder Wasserblei vor. Gleicht im Aeussern dem Graphit; kann auch künstlich erhalten werden. An der Luft geglüht geht es in Molybdäntrioxyd über. Das Molybdänsulfid verhält sich gegen Hydriumsalze indifferent; von Hydriumnitrat wird es jedoch oxydirt. Durch Schmelzen mit den Hydraten der Natriumgruppe entstehen Verbindungen, welche sich in Wasser lösen und wahrscheinlich ein Sulfomolybdänit in Lösung enthalten. Das durch Hydriumsulfür in einer Lösung von Molybdänchlorid entstandene Sulfid liefert jedoch mit Ammoniumsulfhydrat keine lösliche Verbindung.

Molybdäntrisulfid: Mo_2S_3. — Durch Versetzen eines löslichen Sulfomolybdänats mit einem Hydriumsalz wird ein braunschwarzer Niederschlag erhalten, der durch Trocknen fast schwarz wird. Es ist wahrscheinlich, dass der braunschwarze Niederschlag nicht das eigentliche Trisulfid ist, sondern das Hydriumsulfomolybdänat; denn: $2\,KMoS_2$ und H_2SO_4 geben K_2SO_4 und $2\,HMoS_2$. —

Das Molybdäntrioxyd liefert mit den Sulfüren Sulfomolybdänate. Die Sulfomolybdänate der Natriumgruppe sind in Wasser löslich und schiessen daraus beim Verdampfen in Krystallen an.

Kaliumsulfomolybdat: $KMoS_2$. Tiefrothe Krystalle, im reflectirten Licht metallisch glänzend. — Die unlöslichen Sulfomolybdänate werden durch Wechselwirkung als Niederschläge erhalten.

Das Mischungsgewicht wurde durch die Gewichtsabnahme, welche das Molybdänsulfid: Mo S bei der Ueberführung in Molybdäntrioxyd erleidet, bestimmt. Im Mittel von 7 Versuchen wurde gefunden, dass die Gewichtsabnahme 10,25 Procent beträgt; daraus berechnet sich das Mischungsgewicht als $\frac{100}{70,24} . (2 . 32 - \frac{3}{2} . 16) = 46$. Mischungsgewicht des Molybdäns.

c. Molybdän und die elektronegativen Triode.

Wird Molybdänchlorid mit Ammoniak in starker Hitze behandelt, so hinterbleibt eine graue Masse, welcher die Formel: Mo_3 N zukommt. Bei niederer Temperatur entstehen Verbindungen, welche ausser Molybdän und Nitrogen auch noch Hydrium enthalten.

Ueber das Verhalten des Molybdän zu den übrigen Trioden ist so gut wie nichts bekannt.

Niob.

Mgt: 97,8* = Nb; Atgt: 48,9 = [*Nb*].

Syn. **Niobium.**

Vorkommen. Das Niobium ist ein sehr wenig verbreitetes Metall. Sein Hauptvorkommen ist in den Columbiten von Bodenmais in Bayern und Massachusets; ausserdem findet es sich noch in einigen andern höchst seltnen Mineralien.

Darstellung und **Eigenschaften.** Das Metall wird am besten durch Einwirkung von Natrium auf Natriumniobfluorid dargestellt. Es verhält sich gegen Reagentien ziemlich indifferent.

Wird über ein Gemenge eines Nioboxyds und Kohle bei sehr gelinder Hitze Chlor geleitet, so bildet sich ein Sublimat von einem gelben Chlorid, welches auf 59,23 Gwthe. Chlor 40,77 Gwthe. Niob enthält. *H. Rose*, der Entdecker dieser Verbindung, so wie des Niobs selbst, giebt dieser Verbindung die Formel: [$Nb\ Cl_2$] und leitet daraus als Mischungsgewicht für das Niob die Zahl 48,9 ab.

Wird das Gemenge von Nioboxyd und Kohle bei einer höhern Temperatur mit Chlor behandelt, so bildet sich ein weisses Sublimat, welches weniger Chlor enthält, und welchem *Rose* die Formel: [$Nb_2\ Cl_3$] beigelegt hat. Er nennt die erste Verbindung einfach Niobchlorid, die zweite dagegen Unterniobchlorid. Wird das Niobchlorid mit Wasser versetzt und der abgeschiedene Niederschlag erhitzt, so resultirt das dem Chlorid entsprechende Oxyd. Es hat die Formel: [$Nb\ O_2$] und den Namen Niobsäure erhalten. Das aus den Unterniobchlorid auf dieselbe Weise entstehende Oxyd erhält die Formel: [$Nb_2\ O_3$] und den Namen Unterniobsäure. Diese letzte Ver-

* Hienach ist das Mischungsgewicht in der Tabelle Seite 39 abzuändern.

bindung lässt sich durch directe Oxydation nicht in Niobsäure überführen und *Rose* stellt daher die Hypothese auf, dass dieses Oxyd eine besondere Modification des Niobs enthalte und nennt dasselbe zum Unterschied von dem gewöhnlichen Niob »Unterniob« (daher die Namen Unterniobchlorid und Unterniobsäure.)

Zu dieser Hypothese ist man jedoch nicht absolut gezwungen. Es wäre vielleicht einfacher anzunehmen, dass eben der niederen Oxydationsstufe, wie diess bei vielen Oxyden der Fall ist, die Eigenschaft abgehe, sich direct mit dem Oxygen zu vereinigen. So lässt sich z. B. auch das Schwefeldioxyd nicht ohne Weiteres zu Schwefeltrioxyd oxydiren, und man muss, um die höhere Oxydation zu ermöglichen, zu der Contactwirkung des Platins seine Zuflucht nehmen. Auch lässt sich das Nitrogenpentoxyd: $N_2 O_5$ auf keine Weise aus einer niedern Oxydationsstufe des Nitrogens direct erhalten und eben so wenig können Bleimonoxyd: Pb O, Platinoxyd und Goldoxyd etc. aus den niedern Oxydationsstufen durch directe Oxydation erhalten werden.

Bei der Analyse der meisten und wie es scheint reinsten Columbite zeigte sich, dass in ihnen auf 1 Mgt. Metall 2 Mgte. Oxygen kommen. Berücksichtigen wir noch, dass die Columbite mit dem Wolfram isomorph sind und dass in ihm häufig ein Theil des Niobs durch Wolfram vertreten ist, so scheint für den Columbit die passendste Formel die des Wolframs zu sein, nämlich: $(Fe_1 Mn_{1-n}) Nb O_2$ (worin n nahezu = 1). Würde diese Formel angenommen, so würde *Rose's* Unterniobchlorid: $[Nb_2 \, Cl_3]$ die Formel $Nb \, Cl_3$ und das gelbe Chlorid: $[Nb \, Cl_2]$ die Formel: $Nb \, Cl_4$ erhalten, in welcher neuen Formel für das Mischungsgewicht des Niobs das doppelte Atomgewicht zu setzen wäre, also $Nb = [2 \, Nb]$.

Durch das Niobtrichlorid: $Nb \, Cl_3$ würde sich das Niob innig an das Wolfram und Vanadin, durch das Niobtetrachlorid: $Nb \, Cl_4$ dagegen an die weiter unten zu besprechenden diodigen Elemente Titan und Silicium anschliessen. Hiefür spricht auch noch das Vorkommen von Zinn in manchen Columbiten, so dass auch in dieser Beziehung Isomorphie stattzufinden scheint.

Tantal.

Mgt: 76* = Ta; Atgt: 76 = [*Ta*].

Das Tantal gehört zu den seltensten Elementen; es ist bisher mit Ausnahme eines amerikanischen Vorkommens nur in einem Mineral, welches sich in Finnland und Schweden findet und Tantalit genannt wird, nachgewiesen worden. In diesem Mineral ist das Tantal als intermediäres Glied neben Eisen, Mangan und Oxygen enthalten.

Das Tantal wurde im Jahre 1801 von *Hatchett* in einem aus Amerika stammenden Mineral, dem Columbit, entdeckt und von ihm Columbium genannt. Im Jahre darauf entdeckte es *Eckeberg* in einem in Finnland und Schweden (bei Ytterby) vorkommenden Mineral und nannte das Metall Tantal. Dieser letztere Name wurde allgemein angenommen.

* Hienach ist das Mischungsgewicht in der Tabelle Seite 39 abzuändern.

Das Tantal wird aus dem Fluortantalnatrium mittelst Natrium abgeschieden und so als schwarzes Pulver erhalten. Gegen Reagentien sehr indifferent; an der Luft erhitzt verbrennt es zu Tantaltrioxyd.

Leitet man über erhitztes Tantal oder ein Gemenge von Tantaloxyd und Kohle Chlorgas, so bildet sich ein krystallinisches Sublimat von Tantalchlorid. Die Analyse desselben ergab, dass in 100 Gwthn. des Chlorids 50,75 Gwthe. Chlor enthalten sind. Hieraus berechnet sich, bei der Zugrundelegung der Formel: Ta Cl_3 für das Chlorid das Mischungsgewicht des Tantals als: 103,3.

Wird das Tantalchlorid mit Wasser versetzt, so bildet sich Hydriumchlorür und ein weisses gelatinöses Hydriumtantalat, welches beim Erhitzen Tantaltrioxyd: $Ta_2 O_3$ hinterlässt.

Der Tantalit ist als ein Mangano-Ferrotantalat zu betrachten. —

IX. Gruppe.

Zirconium, Titan, Silicium und Carbon.

Das Zirconium und besonders das Titan reihen sich nach ihren chemischen Verhalten an das Silicium und somit auch an das Carbon an. Die Verbindungen des Carbons und Siliciums wurden zum grossen Theil schon unter den elektronegativen Elementen der Betrachtung unterzogen. Sämmtliche Elemente dieser Gruppe tragen entschieden den Charakter der Diode. Wir wollen diese Gruppe die Titangruppe nennen.

Zirconium.

Mgt: 90* = Zr; Atgt: 33,7 = [Zr_2 Cl_3].

Dieses Element findet sich in den Zirconen und Hyacinthen, dem Eudialyt und einigen andern sehr seltnen Mineralien.

Im isolirten Zustand wurde es im Jahre 1824 von *Berzelius* aus dem Kaliumzirconofluorid mittelst Kalium abgeschieden.

So erhalten ist es ein schwarzes Pulver, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmend. An der Luft erhitzt verbrennt es noch unter der Glühhitze zu Zircondioxyd und ist überhaupt sehr leicht oxydirbar.

a. Zirconium und die elektronegativen Monode.

Zirconchlorid: Zr Cl_4; atomistische Formel [Zr_2 Cl_3]. Wird wie das Siliciumchlorid durch Erhitzen von mit Kohle gemengtem Zircondioxyd in einem Strome von trocknem Chlorgas erhalten. — Das gasförmig auftretende Chlorid condensirt sich zu einer weissen leicht sublimirbaren Salzmasse. Die

* Hienach ist das Mischungsgewicht in der Tabelle Seite 39 abzuändern.

Dichte des Gases wurde bei 440⁰ durch den Versuch als 117,8 (auf Luft = 1 bezogen als 8,15) gefunden. Nehmen wir an, dass auch hier, wie beim Siliciumchlorid 4 Volume Chlorgas mit 1 Volum Zircongas verbunden sind, so ergiebt sich auch hier Condensation auf 2 Volume; denn $\frac{90 + 4 \times 35,5}{2} = 116$, welche Zahl mit der durch den Versuch gefundenen so gut wie vollkommen übereinstimmt. Diess ist der Grund, weshalb wir dem Chlorid die Formel: $Zr Cl_4$ beilegen. Gewöhnlich erhält es die atomistische Formel: $[Zr_2 Cl_3]$. Aus dieser berechnet sich dann das Mischungsgewicht als 33,7.

Mit Wasser vereinigt es sich unter heftiger Erhitzung und die entstandene Verbindung ist in Wasser leicht löslich. Wird die Lösung eingedampft, so findet unter Bildung von Hydriumchlorür Zersetzung statt und aus der concentrirten Lösung schiessen Krystalle aus, deren Zusammensetzung sich am einfachsten durch $Zr (Cl_2) O + 9 H_2 O$ geben lässt. Vielleicht möchten die Krystalle als ein Hydriumzirconat zu betrachten sein, in welchen den 2 Mgtn. Chlor die Function eines Mischungsgewichts Oxygen zukommt. Die Formel der Verbindung wäre dann: $H_2 Zr O_2 (Cl_3) + 8 H_2 O$. Die atomistische Formel der Verbindung ist: $[Zr_2 Cl_3 + Zr_2 O_3 + 27 H O)$. Beim Erhitzen der Verbindung hinterbleibt: $Zr O (Cl_2)$.

Zirconofluorid: $Zr F_4$. Diese Verbindung kann in jeder Beziehung als Analogon des Siliciumfluorids betrachtet werden. Auch liefert es mit den Fluorüren Salze, welche den entsprechenden Silicofluoriden im hohen Grade ähnlich sind. Wir geben ihnen daher den Namen Zirconofluoride.

b. Zirconium und die elektronegativen Diode.

Zircondioxyd: $Zr O_2$, Zirconerde: $[Zr_2 O_3]$. Um das Oxyd darzustellen, behandelt man am besten den gröblich gepulverten Zircon $(Zr_{1/2} Si_{1/2}) O_2$ in der Rothglühhitze mit Kalium-Hydriumfluorür. Das entstandene Kaliumsilicofluorid und Kaliumzirconofluorid lassen sich durch Wasser leicht trennen, worauf dann aus dem reinen Kaliumzirconofluorid mittelst heisser Schwefelsäure und heftigen Glühens und darauf folgenden Auslaugens das Zircondioxyd für sich erhalten wird. So erhalten ist das Oxyd ein weisses amorphes Pulver und verhält sich im hohen Grade indifferent. Wird es mit Kalium-Hydriumsulfat geschmolzen, so entsteht eine lösliche zirconhaltige Verbindung. Wird die Lösung mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein weisser voluminöser Niederschlag aus, der wahrscheinlich als Hydriumzirconat zu betrachten ist. Seine Formel wäre dann: $H Zr O_2$. Man nennt den Niederschlag gewöhnlich Zirconerdehydrat und giebt ihm die atomistische Formel: $[3 Zr_2 O_3 + 3 H O]$. Das Hydriumzirconat liefert mit Hydriumsalzen in Wasser lösliche Verbindungen, welche in ihrer Reaction ganz den oben besprochenen aus Wasser und Zirconchlorid hervorgegangenen Verbindungen gleichen.

Zirconsulfat: $Zr (S O_4)$. Ist nach seiner Formel das Analogon des Zircondioxyds. (Neutrale schwefelsaure Zirconerde: $[Zr_2 O_3, 3 S O_3]$). In Wasser löslich, beim Verdampfen hinterbleibt eine gummiartige Masse.

Hyacinth und Zircon: $(Zr_{1/2} Si_{1/2}) O_2$. Wie aus der Formel ersichtlich ergänzen sich in diesem Mineral das Zirconium und Silicium zu einem Aequivalent. Kommt hauptsächlich auf Ceylon vor; findet sich aber auch zu Bilin in Böhmen, Sebnitz in Sachsen und noch an manchen andern Orten. Die schönfarbigen und durchsichtigen Varietäten des Zircons finden als Edelsteine Anwendung.

Titan.

Mgt: $50 = Ti$; Atgt: $25 = [Ti]$.

Syn: **Titanium.**

Vorkommen. Kommt im Ganzen genommen nur in geringer Menge, als Begleiter des Eisens aber ziemlich verbreitet in der Natur vor.

Darstellung und **Eigenschaften.** Man erhält dieses Element auf dieselbe Weise wie das Silicium, indem man nämlich auf Kalium- oder Natriumtitanofluorid in der Hitze Natrium einwirken lässt, wobei sich Natriumfluorid bildet und das Titan abgeschieden wird. So erhalten ist das Titan ein eisengraues schweres Pulver. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Titandioxyd: $Ti O_2$. In Chlorgas erhitzt entsteht flüchtiges Titanchlorid: $Ti Cl_4$. Es zersetzt das Wasser schon bei 100^0 und deplacirt aus den Hydriumsalzen beim Erwärmen das Hydrium.

a. Titan und die elektronegativen Monode.

Titanchlorid: $Ti Cl_4$, atomistische Formel: $[Ti Cl_2]$. Wird auf dieselbe Weise wie das Siliciumchlorid erhalten. Man leitet über ein glühendes Gemenge von Titandioxyd: $Ti O_2$ und Kohle einen Strom trocknen Chlorgases. Der Apparat ist genau derselbe, welcher zur Darstellung des Siliciumchlorids dient (Siehe Seite 328).

Das Titanchlorid ist dem Siliciumchlorid und Zinnchlorid im hohen Grade ähnlich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es eine farblose Flüssigkeit, welche bei 25^0 noch nicht erstarrt. Der Siedepunkt der Verbindung liegt bei 136^0. Die Dichte des Gases ist 96. Durch den Versuch wurde sie als 98,92 (auf Luft = 1 bezogen als 6,836) gefunden. Es sind also in dem Gase die 4 Volume Chlorgas, mit dem e i n e n Volum oder Mischungsgewicht Titan, wie es die Regel verlangt auf 2 Volume condensirt; denn $\frac{Ti + 4 Cl}{2} = \frac{50 + 142}{2} = 96$, welche Zahl mit der gefundenen Dichte sehr gut übereinstimmt.

Das Titanchlorid ist die geeignetste Verbindung des Titans zur Bestimmung seines Mischungsgewichts. Es wurde eine abgewogene Menge des Chlorids durch Wasser zerlegt und aus dem erhaltenen Hydriumchlorür durch Silbernitrat bestimmt, wie viel Chlor in dem angewandten Titanchlorid enthalten war. Mit Zugrundelegung obiger Formel berechnete sich im Mittel aus fünf Analysen das Mischungsgewicht zu 50. Giebt man dem Titanchlorid dagegen die Formel: $[Ti Cl_2]$, so ist das Mischungsgewicht 25. Wegen der oben ange- Mgt. des Titans.

führten Condensationsverhältnisse des Titanchloridgases geben wir der Formel $Ti\,Cl_4$ und folglich dem Mischungsgewicht 50 den Vorzug. —

An der Luft raucht das Chlorid sehr stark, indem es sich mit dem Wasser derselben zu einer minder flüchtigen Verbindung vereinigt. Aus der Luft nimmt es allmälig Wasser auf und geht in eine krystallinische Masse über, welche in mehr Wasser vollkommen löslich ist. Versetzt man das Chlorid mit nur wenig Wasser, so tritt eine heftige Reaction ein; zugleich findet aber Zersetzung statt, indem ein Theil des Chlorids in Hydriumtitanat und Hydriumchlorür übergeht. Auf dieselbe Weise wird die Lösung des Titanchlorids in Wasser durch Erhitzen und Eindampfen zersetzt. Eine vollkommene Lösung des Titanchlorids in Wasser erfolgt überhaupt nur dann, wenn beim Vermischen jede Wärmeentwicklung vermieden wird.

Ammoniakgas wird von Titanchlorid begierig absorbirt. Die daraus hervorgehende Verbindung enthält auf 1 Mgt. Titanchlorid 4 Mgte. Ammoniak.

Leitet man Titanchloridgas mit Hydrium gemengt durch eine glühende Röhre, so wird dem Chlorid unter Bildung von Hydriumchlorür ein Theil des Chlors entzogen. Man erhält so ein Sublimat, bestehend aus dunkelvioletten Schuppen, welche auf 1 Mgt. Titan 3 Mgte. Chlor enthalten, also durch die Formel: $Ti\,Cl_3$ bezeichnet werden können. Diese Verbindung löst sich in Wasser mit violetter Farbe, aus der Lösung lagert sich aber nach und nach Hydriumtitanat ab. In der wässrigen Lösung wird durch die löslichen Oxüre ein dunkelbrauner Niederschlag erzeugt, dem die Formel: $Ti_2\,O_3 + 3\,H_2\,O$ oder: $H_3\,Ti\,O_3$ zukommen möchte. Die Lösung ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Kocht man die wässrige Lösung des Titanchlorids mit metallischem Silber, so entsteht Silberchlorür und die violette Lösung des Chlorids: $Ti\,Cl_3$.

Die Verbindungen des Titans mit den übrigen Monoden haben kein weiteres Interesse; nur das Verhalten des Fluors gegen Titan mag Erwähnung finden.

Titanfluorid: $Ti\,F_4$. Es wird als rauchende Flüssigkeit erhalten, wenn ein Gemenge von Calciumfluorür, Titandioxyd und Hydriumsulfat in Platingefässen der Destillation unterworfen wird. — Durch die Einwirkung des Wassers erhält man daraus das dem Hydriumsilicofluorid analoge Hydriumtitanofluorid: $H_2\,Ti\,(F_2)_3$. Dieses liefert mit den Oxüren Salze, denen die generelle Formel: $Me_2\,Ti\,(F_2)_3$ entspricht. — Das Kalium- oder Natriumtitanofluorid ist, wie oben erwähnt, das geeignetste Material zur Darstellung des metallischen Titans. —

b. Titan und die elektronegativen Diode.

Titandioxyd: $Ti\,O_2$; Titansäure: [TiO_2]. Dieses Oxyd kommt in der Natur vor und bildet 3 Mineralspecies. Es sind dies der Rutil und Anatas, welche beide im tetragonalen System krystallisiren, aber in Formen, welche sich nicht auf einander zurückführen lassen, und endlich der Brookit, welcher im rhombischen System krystallisirt. Das Titandioxyd bildet daher ein ausgezeichnetes Beispiel von Trimorphismus.

Das specifische Gewicht des Rutils ist 4,21 bis 4,29; das des Anatas 3,9 und erhöht sich durch Glühen auf das des Rutils; das specifische Gewicht des Brookits ist 4,13 bis 4,16 und steigt durch Glühen auf 4,19.

Das reine Titandioxyd wird entweder aus dem am häufigsten vorkommenden Rutil oder aus dem Titaneisen (Ferrotitanat) wie folgt dargestellt. Man stellt daraus zunächst Kaliumtitanat dar, führt dieses in Hydriumtitanat über, aus welchen man dann durch Glühen unter Entweichen von Wasser das Titandioxyd erhält. — Wird der Dampf des Titanchlorids mit Wasserdampf gemengt durch eine glühende Röhre geleitet, so setzt sich darin das Titandioxyd in Krystallen an.

Das nach der ersten Methode erhaltene Oxyd bildet röthlich bräunliche Stücke vom Ansehen des Rutils, mit welchem auch sein specifisches Gewicht nahezu übereinstimmt. In Wasser unlöslich; gegen Hydriumsalze sehr indifferent. Wird es mit Hydriumsulfat erhitzt, und der Ueberschuss desselben verdampft, so löst sich die so erhaltene Masse in Wasser auf. Die Lösung enthält ein dem Chlorid oder Oxyd entsprechendes Sulfat: $Ti\,O_2$ u. $2\,H_2\,S\,O_4$ giebt $2\,H_2O$ u. $Ti\,(S\,O_4)_2$. Ebenso entsteht durch Schmelzen des Titandioxyds mit Natriumhydriumsulfat und nachherigem Behandeln mit Wasser eine klare Lösung: $4\,Na\,H,\,S\,O_4$ u. $Ti\,O_2$ giebt $2\,H_2O$ u. $2\,Na_2\,S\,O_4$ u. $Ti\,(S\,O_4)_2$. — Wird die Lösung des Titanchlorids oder des Titansulfats in Wasser mit viel Wasser verdünnt und gekocht, so scheidet sich daraus Titandioxyd als weisses amorphes Pulver ab. Schwach erhitzt hat diese Modification das specifische Gewicht des Anatas, nämlich 3,8. Sehr stark geglüht geht das specifische Gewicht in das des Rutils über.

Titanate.

Wird Titandioxyd: $Ti\,O_2$ mit Natriumcarbonat geschmolzen, so entweicht so viel Carbondioxyd, als der Bildung von Natriumtitanat: $Na_2\,Ti\,O_3$ entspricht. Diess, so wie überhaupt die Analogien des Titans mit dem Silicium ist die Ursache, wesshalb wir den gewöhnlichen Titanaten die generelle Formel: $Me_2\,Ti\,O_3$ beilegen.

Die Titanate sind sämmtlich in Wasser unlöslich; die der Natriumgruppe werden durch Wasser zersetzt, indem die Hydrate der betreffenden Metalle in Lösung gehen und unlösliches Dititanat als Rückstand bleibt: $2\,Na_2\,Ti\,O_3$ u. H_2O giebt $2\,Na\,H_2\,O$ u. $Na_2\,Ti\,O_3 + Ti\,O_2$ oder $Na_2\,Ti_2\,O_5$. Die übrigen Titanate sind sehr wenig gekannt.

Wird das Kalium- oder Natriumdititanat in der Kälte mit einem Hydriumsalz behandelt, so entsteht eine vollständige Lösung, in welcher, neben dem entsprechenden Kalium- oder Natriumsalz nun auch Titansalze anzunehmen sind z. B.: $K_2\,Ti\,O_3 + Ti\,O_2$ u. $14\,H\,Cl$ geb. $2\,K\,Cl$ u. $5\,H_2O$ u. $2\,H_2\,Ti\,Cl_6$. Wird eine solche Lösung mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, welcher auf 2 Mgte. Titandioxyd 1 Mgt. Wasser enthält und daher als Hydriumdititanat betrachtet werden muss.

Das **Hydriumdititanat**, $H_2\,Ti\,O_3 + Ti\,O_2$ oder $H_2\,Ti_2\,O_5$, gewöhnlich Titansäurehydrat genannt, entsteht auch direct, wenn die Lösung des Titan-

chlorids mit Ammoniak versetzt wird: $2\,Ti\,Cl_4$ u. $8\,H_3\,N$ u. $5\,H_2\,O$ geben $8\,(H_4N)\,Cl$ u. $H_2Ti_2O_5$.

Wird das Hydriumdititanat erhitzt, so spaltet es sich in Wasser und Titandioxyd, welches beim weitern Erhitzen vorübergehend in lebhaftes Glühen geräth.

Die sogenannten Titansalze.

Wird das Hydriumtitanat oder die Titanate der Natriumgruppe mit wässrigen Hydriumsalzen behandelt, bei Vermeidung aller Wärme, so entsteht eine klare Lösung. — In dieser Lösung müssen Verbindungen angenommen werden, welche dem Titanchlorid oder dem Titandioxyd entsprechen. Sie werden gewöhnlich Titanoxydsalze genannt; wir nennen sie in Ermanglung eines besseren Namens Titansalze. So entsteht z. B. aus Hydriumtitanat und Hydriumsulfat, eine Lösung von Titansulfat nach dem Schema: $H_2\,Ti_2\,O_5$ u. $4\,H_2SO_4$ geb. $5\,H_2O$ u. $2\,Ti(SO_4)_2$. Ebenso: $K_2Ti_2O_5$ u. $10\,HCl$ geben $2\,KCl$ u. $5\,H_2O$ u. $2\,Ti\,Cl_4$. — Wird die Lösung eines solchen Titansalzes mit überschüssigem Hydriumsalz und Kupfer behandelt, so entsteht die dem Titantrichlorid entsprechende Verbindung und die Lösung nimmt eine violette Farbe an. Das hierher gehörige violette Phosphat bildet sich, wenn Titandioxyd mit Phosphorsalz in der innern Löthrohrflamme behandelt wird. (Reaction auf Titan.)

Die Lösungen der Titansalze werden, wenn sie stark mit Wasser verdünnt sind, durch Kochen zersetzt. Es bildet sich das entsprechende Hydriumsalz und weisses Titandioxyd oder -Hydrat wird abgeschieden.

Höchst interessant ist das in der Natur vorkommende Ferrotitanat, welches als Mineral den Namen Titaneisen führt. Es kommen nämlich Titaneisen vor, welchen die Formel: $Fe_2\,Ti\,O_3$ entspricht, und die daher einfach als Ferrotitanate zu betrachten sind. Die Zusammensetzung anderer ist durch die Formel: $FeMg,\,TiO_3$ ausgedrückt, welche also als Ferro-Magniumtitanate zu betrachten wären. Wieder andere Titaneisen sind im Wesentlichen Ferrotitanat, in welchen ein Theil des Eisens durch geringe Mengen von Magnium und Mangan vertreten sind. Ausser diesen kommen aber noch Titaneisen vor, welche mehr oder weniger Eisenoxyd (Ferridoxür) enthalten. Die Resultate der betreffenden Analysen können durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

$9\,Fe_2\,Ti\,O_3 + 1\,Fe_4\,O_3$	$1\,Fe_2\,Ti\,O_3 + 2\,Fe_4\,O_3$
$6\,Fe_2\,Ti\,O_3 + 1\,Fe_4\,O_3$	$1\,Fe_2\,Ti\,O_3 + 3\,Fe_4\,O_3$
$4\,Fe_2\,Ti\,O_3 + 1\,Fe_4\,O_3$	$1\,Fe_2\,Ti\,O_3 + 4\,Fe_4\,O_3$
$3\,Ee_2\,Ti\,O_3 + 1\,Fe_4\,O_3$	$1\,Fe_2\,Ti\,O_3 + 5\,Fe_4\,O_3$
$1\,Fe_2\,Ti\,O_3 + 1\,Fe_4\,O_3$	$1\,Fe_2\,Ti\,O_3 + 13\,Fe_4\,O_3$.

Das Titaneisen und das in der Natur vorkommende Eisenoxyd (Eisenglanz) sind isomorph, beide krystallisiren rhomboëdrisch. Es möchten daher die verschiedenen eisenoxydhaltigen Titaneisen weniger als chemische Verbindungen, denn als durch Zusammenkrystallisiren entstandene Gemenge zu betrachten sein, ähnlich wie dies bei manchen krystallinischen Metalllegirungen der Fall ist.

Man hat dem Titaneisen auch die atomistische Formel: $[Me_2\,O_3]$ gegeben

und nimmt darnach an, dass das Titaneisen eine Verbindung von Eisensesquioxyd: $[Fe_2 O_3]$ mit Titansesquioxyd der atomistischen Formel: $[Ti_2 O_3]$ sei. Die Verbindung: $[Ti_2 O_3]$ findet sich jedoch nirgends in der Natur, und ausserdem müsste man, da fast in allen Titaneisen ein Theil des Eisens durch Magnium vertreten ist, annehmen, das auch ein Magniumsesquioxyd der Formel: $[Mg_2 O_3]$ existire, eine Annahme, die im höchsten Grade erzwungen erscheint. Wir ziehen daher, bis eine bessere Erklärung dieser sonderbaren Verbindungsverhältnisse gegeben ist, die obige Auffassung vor. —

Ausser diesen Titaneisen giebt es noch welche, die mehr Oxygen enthalten, als der Formel: $Fe_2 Ti O_3$ entspricht, und die daher entweder ganz als Ferridtitanate: $Fe'_2 Ti O_3$ oder als Gemenge von Ferro- und Ferridtitanaten der allgemeinen Formel: $(Fe_n Fe'_{2-n}) Ti O_3$, worin $n < 2$, betrachtet werden müssen.

Titanoxyd: $Ti_2 O_3$; Titansesquioxyd: $[Ti_2 O_3]$. Wird wie oben bemerkt von Manchen als in Titaneisen enthalten seiend, angenommen. — Es wird als schwarzes Pulver erhalten, wenn Titandioxyd in der Glühhitze mit Hydrium behandelt wird. Dieses schwarze Pulver ist an der Luft nur sehr schwierig höher oxydirbar. Möglich, dass diese Verbindung als ein Titantitanat der Formel: $Ti, Ti O_3$ zu betrachten ist, welches dann auf eine niedere Oxydationsstufe der Titans, welchem die Formel: $Ti O$ entspricht, hindeutet.

Wird die wässrige violette Lösung des Titantrichlorids: $Ti Cl_3$ oder die einer ähnlichen Titanverbindung mit Natriumhydrat versetzt, so entsteht ein brauner oder blauer Niederschlag, welcher Wasser enthält, sehr begierig Oxygen absorbirt, auch das Wasser zersetzt, und dadurch in weisses Hydriumtitanat übergeht. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist noch nicht ermittelt, es möchte sich daher einstweilen die Formel: $Ti_2 O_3 + xH_2 O$ am besten empfehlen. —

Titandisulfid: $Ti S_2$. Wird durch Wechselwirkung von Titanchlorid und Hydriumsulfür in der Glühhitze als metallisch glänzende, messinggelbe krystallinische Schuppen erhalten. Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt zu Titandioxyd und Schwefeldioxyd. Von Wasser wird es unter Entwicklung von Hydriumsulfür zersetzt. Mit dem wässrigen Sulfür liefert es keine löslichen Sulfosalze, und unterscheidet sich dadurch wesentlich von Wolfram-, Vanadin- und Molybdänsulfid.

a. Titan und die elektronegativen Triode.

Das Titan vereinigt sich unter gewissen Bedingungen direct mit dem Nitrogen.

Leitet man über stark glühendes Titandioxyd einen Strom von trocknem Ammoniak, so entsteht eine violette pulvrige Masse, deren Zusammensetzung durch die Formel: $Ti N_2$ gegeben ist.

Wird Titanchlorid-Ammoniak in einem Strome von Ammoniak erhitzt, so hinterbleibt ein indigoblaues Pulver, dessen Zusammensetzung durch die Formel: $Ti_3 N_4$ gegeben ist. Beide Verbindungen geben in Wasserdampf er-

hitzt Titandioxyd und Ammoniak, mit Kaliumhydrat geschmolzen Kaliumtitanat und Ammoniak.

Ueber das Verhalten des Titans zu den übrigen Trioden ist nichts bekannt. —

Silicium.

Mgt: 28,4 = Si; Atgt: 14,2 = [*Si*].

Syn. **Kiesel.**

Das Silicium bildet den Uebergang von den elektronegativen zu den elektropositiven Elementen. Seine Eigenschaften und die eines grossen Theils seiner Verbindungen wurde schon (Seite 323 f.) unter den elektronegativen Elementen besprochen. Um die Aehnlichkeit des Siliciums mit dem Titan und den diesem ähnlichen Elementen vor Augen zu führen, lassen wir hier eine Zusammenstellung der wichtigsten Verbindungen des Siliciums folgen, und werden an dieselben die Formeln der wichtigsten in der Natur vorkommenden Silicate anreihen.

Siliciumfluorid: $Si\,Fl_4$. Seite 324.
Hydriumsilicofluorid: $H_2\,Si\,F_6$. Seite 326.
Siliciumchlorid: $Si\,Cl_4$. Seite 328.
Siliciumdioxyd: $Si\,O_2$. Seite 331.
Hydriumsilicat: $H_2\,Si\,O_3$ und $H_2\,Si_2\,O_5$.

Silicate.

Bisher wurden im Verhältniss zu der Zahl der in der Natur vorkommenden Silicate nur sehr wenig krystallisirte Silicate künstlich dargestellt. Nur einige der Silicate der Natriumgruppe sind in Wasser löslich. Werden solche Lösungen mit den Lösungen der Salze der übrigen Metalle versetzt, so entstehen amorphe Niederschläge, welchen aber in der Regel keine bestimmte Zusammensetzung zukommt, und die daher nur geringes wissenschaftliches Interesse darbieten. Ein um so grösseres Interesse haben dagegen sowohl in wissenschaftlicher als technischer Beziehung die in der Natur vorkommenden Silicate. Die Anzahl der natürlichen Silicate ist sehr gross. Hier kann aber nur von denjenigen die Rede sein, welche sich in wohl krystallisirter Form vorfinden, und nicht durch atmosphärische Einflüsse in augenfälliger Umwandlung begriffen sind. Die in Umwandlung begriffenen Silicate, oder die durch Verwandlung entstandenen Gemenge von Silicaten gehören in wissenschaftlicher Beziehung in das Gebiet der Geognosie oder in Betreff ihrer Verwendung in das der Technologie, die Chemie als Wissenschaft hat mit ihnen nichts zu thun.

Die Silicate, auch die wohl krystallisirten, enthalten ihre Bestandtheile in höchst verschiedenen Verhältnissen und nach dem ersten Anschein lassen sie sich ihrer Zusammensetzung nach, kaum in einzelne Gruppen ordnen. Auch herrscht bis jetzt bei der Aufstellung ihrer chemischen Formeln die un-

begrenzteste Willkühr und wenn irgendwo, so zeigt sich besonders hier die Trostlosigkeit der atomistischen Speculation.

Wie wir uns bei der Aufstellung der Formeln für die Phosphate ausschliesslich von dem Verhältniss der Mischungsgewichte des Phosphors zu den Mischungsgewichten der Metalle leiten liessen, so werden wir auch bei den Silicaten vor allem das Verhältniss zwischen der Anzahl der Mischungsgewichte Silicium zu der Anzahl der Mischungsgewichte der Metalle berücksichtigen, und es wird sich dabei ergeben, dass sich hiedurch die grösste Einfachheit und, was noch mehr sagen will, die grösste Uebersichtlichkeit bei diesen so sehr complicirten Verbindungen erreichen lässt.

Man hat bisher bei der Berechnung der Analysen, die Binärtheorie im Auge behaltend, zunächst immer das Verhältniss der Anzahl der Oxygen-Atome in den Basen zu der Anzahl der Oxygen-Atome in dem Säureanhydrid in's Auge gefasst. Dieses Verfahren ist aber in zweifacher Weise zu missbilligen; denn erstens wird der Oxygengehalt nie direct bestimmt, (kann auch nie direct bestimmt werden), und zweitens geht man dabei von einer Hypothese aus, die, wie wir bisher dargethan haben, zum Mindesten überflüssig ist. Auf die Verwirrung, welche die Annahme, dass die sogenannten Sesquioxyde nicht mit den gewöhnlichen Oxyden isomorph sein könnten, herbeiführte, wollen wir hier nicht weiter eingehen.

Wie in der organischen Elementaranalyse immer nur das Hydrium, Carbon, Nitrogen und allenfalls Chlor, Phosphor etc. direct bestimmt und aus dem Verlust der Oxygengehalt berechnet wird, so wird streng genommen auch bei der Analyse der Silicate nur die Menge der Metalle und des Siliciums direct bestimmt. — Wenn z. B. die Menge des Calciums oder Aluminiums, welche in dem Silicat enthalten waren, aus der bei der Analyse erhaltenen Kalkerde und Thonerde berechnet wird, so hat man Kalkerde und Thonerde unter den Händen, deren Oxygen sicher nicht in dem Silicat enthalten war,* sondern von den Reagentien herstammt, welche zur Fällung dienten. (Man entgegne nicht, es sei gleichgültig, ob das Oxygen schon in dem Silicat enthalten war, oder ob es von den Reagentien herrühre, denn sicherlich wurden durch diese Art der Berechnung, besonders wenn in den Silicaten auch Fluor und Chlor enthalten ist, schon viele unrichtige Angaben gemacht.)

Viel einfacher und naturgemässer ist es, wenn man die Menge der Metalle, des Siliciums und wenn möglich des Fluors bestimmt und dann auf die Menge des Oxygens schliesst, indem man auf je zwei Aequivalente Metall 1 Mischungsgewicht Oxygen und auf 1 Mischungsgewicht Silicium 2 Mischungsgewichte Oxygen** in Rechnung bringt und von dieser Menge, wenn Fluor gefunden wurde, eine dem letztern aequivalente Menge abzieht. —

Nach der eben besprochenen Methode wurden die Formeln der folgenden Silicate aufgestellt und dabei hauptsächlich von der bis jetzt besten Zusammenstellung der Silicate von *C. Bödecker**** Gebrauch gemacht. Es muss jedoch

* Die Metalle waren vielleicht sogar in dem Mineral theilweise mit Fluor oder Chlor verbunden.

** O = 16; Si = 28.

*** Göttingen, Dieterich'sche Buchhandlung 1857.

dabei im Voraus bemerkt werden, dass folgende Anordnung und Gruppirung nur als ein Versuch zu betrachten ist.

Die verschiedenen Phosphate kann man sich als durch die Vereinigung von Oxüren mit Phosphorpentoxyd entstanden denken. Je nachdem sich ein, zwei oder drei Mgte. Oxür mit ein Mgt. Phosphorpentoxyd vereinigt, entstehen die Monophosphate; $Me PO_3$, die Tetraphosphate: $Me_4 P_2 O_7$ oder die Triphosphate: $Me_3 P O_4$. Wahrscheinlich würde es aber auch gelingen Phosphate der Formeln $Me_6 P_4 O_{13}$ und $Me_4 P_6 O_{17}$ darzustellen.

Die Bedingungen, unter welchen die in der Natur vorkommenden Silicate entstanden sind, kennt man nur in den seltensten Fällen mit Sicherheit. Fassen wir, da andere Anhaltepunkte fehlen, bei den Silicaten ähnlich wie bei den Phosphaten nur das Verhältniss der Anzahl der Mischungsgewichte Metall zu der Anzahl der Mischungsgewichte des intermediären Gliedes, des Siliciums in's Auge, so gelangen wir zu Gruppen, deren chemischer Charakter durch folgende generelle Formeln gegeben werden kann.

1) $Me_2 Si O_3$; 2) $Me_4 Si O_4$; 3) $Me_6 Si O_5$; 4) $Me_8 Si_1 O_6$; 5) $Me_2 Si_2 O_5$; 6) $Me_6 Si_2 O_7$; 7) $Me_{10} Si_2 O_9$; 8) $Me_4 Si_3 O_8$; 9) $Me_8 Si_3 O_{10}$; 10) $Me_{10} Si_3 O_{11}$; 11) $Me_{12} Si_3 O_8$; 12) $Me_{14} Si_3 O_{13}$; 13) $Me_{16} Si_3 O_{14}$; 14) $Me_{10} Si_4 O_{13}$; 15) $Me_8 Si_5 O_{14}$.

$$1)\ Me_2 Si O_3 = Me_2 O + Si O_2.$$

Wollastonit: $Ca_2 Si O_3$; [$Ca O, Si O_2$]; Krystallform: monoklinoëdrisch.

Rhodonit: $Mn_2 Si O_3$; [$Mn O, Si O_2$]; Krystallform: monoklinoëdrisch.

Diopsid: $Mg Ca, Si O_3$; [$Ca O, Si O_2 + Mg O, Si O_2$]; Krystallform: monoklinoëdrisch.

Hedenbergit: $Fe Ca, Si O_3$; [$Fe O, Si O_2 + Ca O, Si O_2$].

Hypersthen: $\left(\frac{Mg_5\ Ca_3}{8}\right)_2$ * $Si O_3$; [$5 (Mg O, Si O_2) + 3 (Ca O, Si O_2)$]; Krystallform: monoklinoëdrisch. (Wird als Schmuckstein oder zu Ornamenten verarbeitet.)

Bronzit: $\left(\frac{Mg_7 Fe_1}{8}\right)_2 Si O_3$; [$7 Mg O, Si O_2 + Fe O, Si O_2$]; Krystallform: monoklinoëdrisch.

Diallag: $\left(\frac{Mg_4\ Ca_3\ Fe_1}{8}\right)_2 Si O_3$;

Malakolith: $\left(\frac{Mg_{5-n}\ Fe_n\ Ca_3}{8}\right)_2 Si O_3$, $n < 5$; Krystallform: monoklinoëdrisch.

Amianth: $\left(\frac{Mg_{20},\ Ca_9\ Fe_3}{32}\right)_2 Si O_3$; Krystallform: monoklinoëdrisch.

Ieffersonit: $\left(\frac{Mg_4\ Ca_6\ Mn_2\ Fe_3\ Zn_1}{16}\right)_2 Si O_3$; Krystallform; monoklinoëdrisch.

* Ich wähle diese Form um anzuzeigen, dass sich die $^5/_8$ Mgte. Magnium und $^3/_8$ Mgte. Calcium gegenseitig zu 2 Aequivalenten ergänzen. Aehnliches gilt von den folgenden Formeln.

Achmit: $\left(\frac{Na_1\, Fe'_4}{5}\right)_2\, Si\, O_2$; $[2\, (Fe_2\, O_3,\, 3\, Si\, O_2) + 2\, Na\, O,\, 3\, Si\, O_2]$(?); Krystallform: monoklinoëdrisch.

Spodumen: $\left(\frac{Li_1\, Al'_4}{5}\right)_2\, Si\, O_2$; $[3\, (Li\, O,\, Si\, O_2) + 4\, (Al_2\, O_3,\, 3\, Si\, O_2)]$?) Krystallform: monoklinoëdrisch.

Leucit: $\left(\frac{KAl'_3}{4}\right)_2\, Si\, O_3$; $[K\, O,\, Si\, O_2 + Al_2\, O_3,\, 3\, Si\, O_3]$; Krystallform: tesseral.

Beryll: Be Al', $Si\, O_3$; $[3\, (Be\, O,\, Si\, O_2) + Al_2\, O_3,\, 3\, Si\, O_2]$; Krystallform: hexagonal.

Glaukophan: $\left(\frac{Na_3\, Mg_6\, Al'_8\, Fe'_3}{20}\right)_2\, Si\, O_3$; $[9\, (R\, O,\, Si\, O_2) + 2\, (Al_2\, O_3,\, 3\, Si\, O_3)]$;* Krystallform: monoklinoëdrisch oder rhombisch.

Wichtisit: Al' Fe, $Si\, O_3$; $[3\, (Fe\, O,\, Si\, O_2) + Al_2\, O_3,\, 3\, Si\, O_2]$.

Andesin $\left(\frac{Na_4\, Ca_5\, Al'_{27}}{36}\right)_2\, Si\, O_3$; $[R\, O,\, 2\, Si\, O_2 + Al_2\, O_2,\, 2\, Si\, O_2]$; Krystallform: triklinoëdrisch (ist eine Art Feldspath).

Pyrophyllit: $\left(\frac{Al'_3\, H_1}{4}\right)_2\, Si\, O_3$; $[Al_2\, O_3,\, 4\, Si\, O_2 + H\, O]$.

Pektolit: $\left(\frac{Na_1\, Ca_4\, H_1}{6}\right)_2\, Si\, O_3$; $[8\, (Ca\, O,\, Si\, O_2) + 2\, Na\, O,\, Si\, O_2 + 3\, H\, O]$; Krystallform: monoklinoëdrisch (?).

Diaklasit; $\left(\frac{Ca_1\, Mg_{11}\, Fe_2\, H_2}{8}\right)_2\, Si\, O_3$.

Talk: $\left(\frac{Mg_5\, H_1}{6}\right)\, Si\, O_3 + \frac{1}{12}\, H_2\, O$ (?); $[4\, Mg O,\, 5\, Si O_2 + x\, H\, O]$; Krystallform: rhombisch oder monoklinoëdrisch.

Meerschaum; $\left(\frac{Mg_5\, H_1}{3}\right)_2\, Si\, O_3 + \frac{1}{6}\, H_2\, O$ (?). Wird zu Pfeifenköpfen etc. verarbeitet.

Speckstein: nahezu $\left(\frac{Mg_5\, H_1}{6}\right)_2\, Si\, O_3$. Findet seiner vollkommenen Feuerbeständigkeit wegen als Material zu Schmelztiegeln etc. Anwendung.

$$2)\ Me_4\, Si\, O_4 = 2\, Me_2\, O + Si\, O_2.$$

Phenakit: $Be_4\, Si\, O_4$; $[2\, Be\, O,\, Si\, O_2]$; Krystallform: rhomboëdrisch.
Tephroit: $Mn_4\, Si\, O_4$; $[2\, Mn\, O,\, Si\, O_2]$; Krystallform: tetragonal.
Willemit: $Zn_4\, Si\, O_4$; $[2\, Zn\, O,\, Si\, O_2]$; Krystallform: rhomboëdrisch.
Ferrosilicat (Frischschlacke): $Fe_4\, Si\, O_4$.
Ferridsilicat (Indischroth): $Fe'_4\, Si\, O_4$.
Knebelit: $Fe_2\, Mn_2$, $Si\, O_4$; $[2\, Mn\, O,\, Si\, O_2 + 2\, Fe\, O,\, Si\, O_2]$.
Peridot: Krystallform: rhombisch.

1) Olivin aus der Eiffel; von le Pay in Frankreich; aus Böhmen; von Giessen; edler Chrysolith: $\left(\frac{Mg_{29}\, Fe_3}{32}\right)_4\, Si\, O_4$.

* »R« bedeutet in den Binärformeln immer ein Atom irgend eines Metalls.

2) Olivin vom Aetna; aus dem Pallasischen Meteoreisen und aus einem Meteoreisen von Otumpa in Südamerika: $\left(\frac{Mg_7\ Fe_1}{8}\right)_4 Si\ O_4$.

3) Olivin aus einem Basalt bei Karlsbad und vom Monte Somma: $\left(\frac{Mg_{27}\ Fe_5}{32}\right)_4 Si\ O_4$.

4) Chrysolith vom Ural, Olivin von Grönland: $\left(\frac{Mg_{13}\ Fe_6}{19}\right)_4 Si\ O_4$.

5) Olivin im Eulysit von Tunaberg: $\left(\frac{Mg_1\ Mn_1\ Fe_6}{8}\right)_4 Si\ O_4$.

6) Tagalit aus Irland: $Fe_4\ Si\ O_4$.

Granat: Krystallform: tesseral; generelle atomistische Formel: $[3\ R\ O,\ 2\ Si\ O_2 + Al_2\ O_3\ Si\ O_2]$.

1) Granat vom Banat und Almandin von Brena: $Al'_2\ Fe_2,\ Si\ O_4$.

2) Brauner Granat von Dublin: $\left(\frac{Mg_1\ Fe_3\ Al'_4}{8}\right)_4 Si\ O_4$.

3) Schöner colombinrother Almandin von Waldsassen in Bayern: $\left(\frac{Mg_4\ Mn_3\ Fe_9}{16}\right)_4 Si\ O_4$.

4) Sog. Pyrop von Greene's Greek, Pensylv.: $\left(\frac{Mg_9\ Al'_{24}\ Fe_{15}}{48}\right)_4 Si\ O_4$.

5) Mangangranaten von Haddam, Connecticut und Brodbo in Schweden: $\left(\frac{Al'_3\ Mn_2\ Fe_1}{6}\right)_4 Si\ O_4$.

6) Pyrop aus Böhmen: $\left(\frac{Ca_3\ Mg_{17}\ Al'_{24}\ Fe_4}{48}\right)_4 Si\ O_4$.

7) Grossular von Tellemanken; Caneelstein von Ceylon: $\left(\frac{Ca_{21}\ Al'_{24}\ Fe_3}{48}\right)_4 Si\ O_4$.

8) Krystallisirter Melanit von Franconia U. S.; $Ca_2\ Fe'_2,\ Si\ O_4$.

9) Polyadelphit von Franklin New-Yersey; Granat von Lindbo, Westmanland und Langbanshytta, Wermeland: $\left(\frac{Ca_5\ Mg_1\ Fe'_6}{12}\right)_4 SiO_4$.

10) Melanitähnlicher Ittergranat aus Norwegen: $\left(\frac{Ca_5\ Y_1\ Fe'_6}{12}\right)_4 Si\ O_4$.

11) Grüner Granat von der Insel Stockö bei Brevig und Granat von Sala in Schweden: $\left(\frac{Ca_8\ Al'_3\ Fe'_5}{16}\right)_4 Si\ O_4$.

12) Uwarowit vom Ural: $\left(\frac{Ca_4\ Al'_1\ Cr'_3}{8}\right)_4 Si\ O_4$.

Die schön farbigen und klaren Varietäten des Almandin (edler Granat) finden als Edelsteine Anwendung.

Epidot: Krystallform: monoklinoëdrisch; generelle atomistische Formel: $[3\ Ca\ O,\ 2\ Si\ O_2 + 2\ (R_2 O_3,\ Si\ O_2)]$.

1) Zoisit von Sterzing: $\left(\frac{Ca_{11}\ F_1\ Al'_{24}}{36}\right)_4 Si\ O_4$.

2) Zoisit von Passeyer und Faltigl: $\left(\frac{Ca_5\ Fe_1\ Al'_{12}}{18}\right)_4 Si\ O_4$.

3) Zoisit von Kärnthen und vom Fichtelgebirge: $\left(\frac{Ca_{22}\ Fe_2\ Fe'_3\ Al'_{45}}{72}\right)_4 Si\ O_4$.

4) Zoisit vom Fichtelgebirge: $\left(\frac{Ca_6\,Mn_2\,Fe'_4\,Al'_{15}}{24}\right)_4$ Si O_4.

5) Zoisit vom Grossarl, Salzburg; von Faltigl in Tyrol: $\left(\frac{Ca_{10}\,Mg_2\,Al'_{21}\,Fe'_3}{36}\right)_4$ Si O_4.

6) Epidot von Lole im Magis und Kaverdiras im Vorderrheinthal; vom Gotthard und Sustenhorn: $\left(\frac{Ca_{23}\,Fe_1\,Al'_{42}\,Fe'_6}{72}\right)_4$ Si O_4.

7) Epidot von Guttannen, Berner Oberland: $\left(\frac{Ca_{11}\,Fe_1\,Al'_{21}\,Fe'_3}{36}\right)_4$ Si O_4.

8) Grüner Zoisit von Arendal: $\left(\frac{Ca_{20}\,Fe_4\,Al'_{39}\,Fe'_9}{72}\right)_4$ Si O_4.

9) Grüner Zoisit von Achmatowsk, Ural: $\left(\frac{Ca_{22}\,Fe_2\,Al'_{39}\,Fe'_9}{72}\right)_4$ Si O_4.

10) Schwärzlich grüner Pistazit von Arendal: $\left(\frac{Ca_5\,Fe_1\,Al'_9\,Fe'_3}{18}\right)_4$ Si O_4.

11) Dichromatischer Pistazit von Werchneiwinsk: $\left(\frac{Na_2\,Ca_{20}\,Fe_2\,Al'_{33}\,Fe'_{15}}{72}\right)_4$ Si O_4.

12) Thalit aus einer Eisengrube in Arendal: $\left(\frac{Ca_7\,Al'_{17}}{24}\right)_4$ Si O_4.

Mejonit (von der Somma): $\left(\frac{Ca_1\,Al'_2}{3}\right)_4$ Si O_4; [3 *Ca O*, 2 *Si* O_2 + 2 ($Al_2\,O_3$, *Si* O_2)]; Krystallform: tetragonal.

Anorthit: Triklinoëdrisch; generelle atomistische Formel: [*R O*, *Si* O_2 + $Al_2\,O_3$, *Si* O_2].

1) A. v. Vesuv, von der Insel St. Eustach, v. Hekla: $\left(\frac{Ca_1\,Al'_3}{4}\right)_4$ Si O_4.

2) Indianit von Nordamerika: $\left(\frac{Na_1\,Ca_4\,Al'_{15}}{20}\right)_4$ Si O_4.

3) Lepolit von Lojo, Finnland: $\left(\frac{Na_1\,Mg_2\,Ca_{12}\,Al'_{45}}{60}\right)_4$ Si O_4.

4) Lepolit von Orijärwfi, Finnland: $\left(\frac{Na_1\,Mg_6\,Ca_8\,Al'_{45}}{60}\right)_4$ Si O_4.

5) Anorthit vom Vesuv: $\left(\frac{Ca_2\,Mg_1\,Al'_7}{10}\right)_4$ Si O_4.

6) Unionit von Unionville, Pensyl. $\left(\frac{Na_1\,Mg_8\,Al'_{51}}{60}\right)_4$ Si O_4;

Partschin: $\left(\frac{Mg_2\,Fe_1\,Al'_3}{6}\right)_4$ Si O_4.

Cyclopit: $\left(\frac{Na_3Ca_{21}Al'_{48}}{72}\right)_4$ Si O_4.

Dioptas: $H_2\,Cu_2$, Si O_4; [*Cu O*, *Si* O_2 + *H O*]; Krystallform: rhomboëdrisch.

Laumontit: $\left(\frac{Ca_1\,Al'_3\,H_4}{8}\right)_4$ Si O_4; [*Ca O*, *Si* O_2 + $Al_2\,O_3$, 2 *Si* O_2 + 4 *H O*]. Krystallform: monoklinoëdrisch. Das Mineral verwittert an der Luft und nimmt dann unter Wasser das verlorene Wasser wieder auf. Es könnte daher füglich die Formel $\left(\frac{Ca_1\,Al'_3}{2}\right)_2$ Si O_3 + $H_2\,O$ erhalten.

Philippsit: $\left(\frac{Na_3\,Ca_2\,Al'_{15}\,H_{20}}{40}\right)_4$ Si O_4; [$R\,O,\ S\,O_2 + Al_2\,O_3,\ 3\,Si\,O_2 +$ $5\,H\,O$ (?)]; Krystallform: rhombisch; könnte ebenfalls die Formel: $\left(\frac{Na_3\,Ca_2\,Al'_{15}}{20}\right)_2$ Si O_3 + H_2 O erhalten.

Prehnit: $\left(\frac{Ca_2\,Al'_3\,H_1}{6}\right)_4$ SiO_4; [$2\,(Ca\,O,\ Si\,O_2) + Al_2\,O_3,\ Si\,O_2 + H\,O$]; Krystallform: rhombisch.

Natrolith: $\left(\frac{Na_1\,Al'_3\,H_2}{6}\right)_4$ SiO_4; [$Na\,O,\ Si\,O_2 + Al_2\,O_3,\ 2\,Si\,O_2 + 2\,H\,O$]; Krystallform: rhombisch.

Harmotom: $\left(\frac{Ba_1\,Al'_3\,H_6}{10}\right)_4$ Si O_4; [$Ba\,O,\ Si\,O_2 + Al_2\,O_3,\ Si\,O_2 +$ $5\,H\,O$ (?)]; Krystallform: rhombisch.

Hypostilbit: $\left(\frac{Cu_1\,Al'_3\,H_6}{10}\right)_4$ Si O_4.

Turmalin: Krystallform: rhomboëdrisch; ausgezeichnet polarpyroelektrisch. Ueber den chemischen Charakter dieses Minerals sind die Ansichten sehr getheilt. Es gehört nach seiner Zusammensetzung zu den complicirtesten Salzen. In manchen Turmalinen sind 10 verschiedene Metalle enthalten, und in allen findet sich als intermediäres Glied neben Silicium noch eine erhebliche Menge Boron, und als negativer Bestandtheil neben Oxygen noch eine nicht unbedeutende ziemlich constante Menge Fluor. Durch den Gehalt an Boron und Fluor wird die Analyse dieser Mineralien im hohen Grad erschwert, indem beide Stoffe nur durch den Verlust bestimmt werden können, was nothwendig bedeutende Fehlerquellen in sich schliesst. Die vollständigste Untersuchung über Turmaline wurde von *Rammelsberg* geliefert. Nach 30 Analysen verschiedener Turmaline kommt *Rammelsberg* zu der Ansicht, man müsse für dieses Mineral mindestens 5 verschiedene Formeln annehmen und zwar stellte er zur Zeit als er noch annahm 1 Atom Kieselerde bestehe aus 1 Atom Silicium und 3 Atomen Oxygen folgende 5 Formeln auf:

$$1)\ [3\,R\,O \begin{cases}2\,Si\,O_3\\2\,B\,O_3\end{cases}^{3} + 3\,R_2\,O_3 \begin{cases}Si\,O_3\\B\,O_3\end{cases}]$$

$$2)\ [3\,R\,O \begin{cases}2\,Si\,O_3\\2\,B\,O_3\end{cases}^{3} + 4\,R_2\,O_3 \begin{cases}Si\,O_3\\B\,O_3\end{cases}]$$

$$3)\ [3\,R\,O \begin{cases}2\,Si\,O_3\\2\,B\,O_3\end{cases}^{3} + 6\,R_2\,O_3 \begin{cases}Si\,O_3\\Si\,O_3\end{cases}]$$

$$4)\ [\ R\,O \begin{cases}Si\,O_3\\B\,O_3\end{cases}^{3} + 3\,R_2\,O_3 \begin{cases}Si\,O_3\\B\,O_3\end{cases}]$$

$$5)\ [\ R\,O \begin{cases}Si\,O_3\\B\,O_3\end{cases}^{3} + 4\,R_2\,O_3 \begin{cases}Si\,O_3\\B\,O_3\end{cases}]\ *$$

Gegenwärtig nimmt auch *Rammelsberg* an, 1 Atom Kieselerde bestehe aus 1 Atom Silicium und 2 Atomen Oxygen und giebt nun als die passendsten Formeln für den Turmalin folgende 5 generelle Formeln:

* Bei der Formel: Si O_3 hat Si den Werth 21,3. Uebrigens kommt nicht wie aus diesen Formeln hervorzugehen scheint, auf 1 Mgt. Kieselerde genau 1 Mgt. Borsäure, sondern beide Verbindungen vertreten sich nach wechselnden Verhältnissen.

1) $[((3RO, 2BO_3) + 3(R_2O_3, BO_3)) + 6(2(RO, SiO_2) + (2R_2O_3, 3SiO_2))]$.
2) $[((3RO, 2BO_3) + 4(R_2O_3, BO_3)) + 4(3(RO, SiO_2) + 2(2R_2O_3, 3SiO_2))]$.
3) $[((3RO, 2BO_3) + 6(R_2O_3, BO_3)) + 12((RO, SiO_2) + (2R_2O_3, 3SiO_2))]$.
4) $[((3RO, 2BO_3) + 9(R_2O_3, BO_3)) + 6(2(RO, SiO_2) + 3(2R_2O_3, 3SiO_2))]$.
5) $[((3RO, 2BO_3) + 12(R_2O_3, BO_3)) + 12((RO, SiO_2) + 2(2R_2O_3, 3SiO_2))]$.

Es möchte sich nicht leicht ein geeigneteres Beispiel finden, als diese Formeln für den Turmalin — für ein und dasselbe chemische Individuum — um die Nutzlosigkeit der atomistischen oder Binär-Formeln zu zeigen. Vergleicht man die frühern 5 Formeln des Turmalins mit den gegenwärtigen, so ergiebt sich klar, dass sowohl jene als diese vollkommen werthlos sind; denn was soll aus diesen Formeln ersehen werden, welche Garantie hat man für eine derartige Gruppirung, besonders wenn man noch die unvermeidlichen Fehlerquellen bei der Analyse dieses Minerals berücksichtigt.

Zu einer viel einfachern Formel für die Turmaline gelangte *Bödecker*. Diese Formel ist: $[32RO, 8Si_2O_4 + 3(RO, BO_3))$.* — Sie hat von der Rammelsberg'schen jedenfalls den Vortheil der Einfachheit, allein sie hat wie jene den Mangel, dass sie ausdrückt, es sei in den Turmalinen das Boron und Silicium in einem bestimmten Verhältniss vorhanden, was jedoch nach den sehr genauen Analysen *Rammelsberg's* durchaus nicht der Fall ist.

Berechnet man aber einfach aus den Analysen, wie sie *Rammelsberg* veröffentlichte, ohne alle weitere Annahmen und Voraussetzungen, in welchem Verhältniss die Anzahl der Aequivalente Metall zu den Mischungsgewichten des Siliciums und Borons steht, und nimmt daraus das arithmetische Mittel, so zeigt sich, dass auf 277 Mgte. Metall nahezu 63 Mgte. Silicium und 22 Mgte. Boron kommen.

Als Beispiel diene folgende Berechnung:

Die Analyse eines gelbbraunen Turmalins von Windischkappel in Kärnthen ergab folgende Zahlen:

Fluor	2,10	oder	210	entsprechen	F_{11}
Phosphorsäure	0,12	,,	12	,,	
Kieselsäure	38,08	,,	3808	,,	Si_{63}
Borsäure	9,39	,,	939	,,	B_{26}
Thonerde	34,21	,,	3421	,,	Al'_{201}
Eisenoxyd	1,43	,,	143	,,	Fe'_5
Eisenoxydul	—				
Magnesia	11,22	,,	1122	,,	Mg_{56}
Kalk	0,61	,,	61	,,	Ca_2
Natron	2,37	,,	237	,,	Na_7
Kali	0,47**	,,	47	,,	K_1.

* Si = 14,2. *Bödecker* nimmt in der Formel für das Aluminium und das bei der Analyse als Oxyd gefundene Eisen ebenfalls die kleinen Aequivalente an.

** Die Addition dieser Zahlen ergiebt die Zahl 100; da aber das Fluor hier als Element aufgeführt wird, und es doch als Vertreter des Oxygens in dem Turmalin enthalten ist, so liegt hierin, wie bei allen andern Analysen, eine nicht unbedeutende Fehlerquelle. Für das Fluor hätte immer ein aequivalenter Theil Oxygen in Abrechnung gebracht und erst dann die Analyse auf 100 berechnet werden sollen. — Die Phosphorsäure bleibt immer unberücksichtigt.

Auf diese Weise wurden sämmtliche Turmaline berechnet, wobei dann als Mittel folgende Zahlen erhalten wurden:

$$\left.\begin{array}{l} Al'_{206} \\ Fe'_{21} \\ Mn'_{1} \\ Mg_{26} \\ Ca_{5} \\ Fe_{5} \\ Mn_{1} \\ Na_{6} \\ K_{1} \\ Li_{1} \\ \hline Me_{272}. \end{array}\right\} \begin{array}{ll} Si_{63} & F_{10} \\ B_{22} & O_{200} \end{array}$$

Der Gehalt an Aluminium schwankt zwischen 175 und 261 des kleinen Aequivalents, der des Eisens mit dem kleinen Aequivalent zwischen 44 und 4 von Mangan mit dem kleinen Aequivalent zwischen 0 und 14, von Magnium zwischen 74 und 3, von Eisen mit dem grossen Aequivalent zwischen 0 und 26 und zwar zeigt sich, dass in demselben Verhältniss als Aluminium und das Eisen mit dem kleinen Aequivalent abnimmt, der Gehalt an Magnium wächst, dass sich also diese Metalle ohne Zweifel gegenseitig vertreten. wie wir dies auch schon weiter oben aus den Formeln vieler Silicate auf das Deutlichste gesehen haben.

Nimmt man nun an, dass die Hauptmasse des Turmalins aus einem Silicat der Formel $Me_4 Si O_4$ bestehe, so bleiben für die 22 Mischungsgewichte Boron 20 Mischungsgewichte Metall übrig. Da der Gehalt des Borons immer aus dem Verlust bestimmt werden muss, so wird es viel eher zu hoch als zu niedrig gefunden, es ist also wahrscheinlich, dass auf 20 Mgte. Metall 20 Mgte. Boron oder auf 1 Mgt. Metall 1 Mgt. Boron in den Turmalinen anzunehmen ist.

Wir kämen somit in den Turmalinen auf ein Silicat der Formel: $Me_4 Si O_4$ und auf ein Borat der Formel: $Me B O_2$, und zwar wäre auf 1 Mgt. des Silicats ungefähr $\frac{1}{3}$ Mgt. des Borats vorhanden, so dass die so erhaltene Formel: $Me_4 Si O_4 + \frac{1}{3} Me B O_2$ mit der *Bödecker*'schen übereinstimmt.

Allein in manchen der untersuchten Turmaline ist mehr, in andern ist weniger, in einigen ist sogar zu wenig Metall, in andern zu wenig Boron vorhanden, um in den einzelnen Fällen das Silicat oder das Borat der obigen Zusammensetzung daraus ableiten zu können. Es drängt sich daher zunächst die Frage auf, in welcher Weise ist das Borat in den Turmalinen enthalten?

Zunächst steht fest, dass in allen Turmalinen Boron enthalten ist und zwar im Durchschnitt auf 1 Mgt. Silicium ungefähr $\frac{1}{3}$ Mgt. Boron oder auf 8 Gwthe. Silicium ungefähr 1 Gwth. Boron. Obgleich nun der Borgehalt ziemlich variirt (manche Turmaline enthalten doppelt so viel als andere) und da, wo mehr Boron gefunden wurde, der Siliciumgehalt durchaus nicht in demselben Verhältniss abnimmt, so muss dennoch das Boron als ein wesentlicher Bestandtheil des Turmalins betrachtet werden.

Manche der analysirten Turmaline waren aber sicher keine homogenen

Massen, einige enthielten sichtbare Bormengungen, und wie lässt sich entscheiden in wie weit hier ein Erkennen oder eine Trennung möglich ist? Andere Turmaline waren innen anders gefärbt als aussen, wieder andere waren geflammt.

In Berücksichtigung des bisher über den Turmalin Gesagten möchte es das Geeignetste sein, dieses Mineral vor der Hand als ein mit einem Borat der Formel: $Me\,B\,O_2$ zusammenkrystallisirtes Silicat der Formel $Me_4\,Si\,O_4$ zu betrachten. Man könnte ihm dann die Formel: $Me_4 Si\ O_4 + n\,Me\ B\ O_2$, worin n ungefähr $\frac{1}{4}$ bedeutet, beilegen; und das Verhältniss der in ihm enthaltenen Metalle möchte sich am besten aus der Seite 722 als arithmetisches Mittel angegebenen Zahlen ergeben.

Das Fluor ist in so geringer Menge vorhanden, als dass es in der Formel neben dem Oxygen ausgedrückt werden könnte. Wollte man das Eisen und Mangan mit dem kleinen Aequivalent als Aluminium und das Kalium, Natrium, Lithium, Calcium als Magnium in Rechnung bringen, so möchte die Formel: $\left(\frac{Mg_1\,Al'_5}{6}\right)_4 Si\ O_4 + n\left(\frac{Mg_1\,Al'_5}{6}\right) B\ O_2$ der Zusammensetzung nahe kommen.

Einige Forscher nehmen an, dass dem Boron in den Turmalinen die Function eines Metalls zukomme, da aber für eine solche Annahme alle Anhaltepunkte fehlen, denn das Boron ist in den Salzen bisher noch in keiner andern Function denn als intermediäres Glied beobachtet worden, so kann auch diese Hypothese hier keine weitere Berücksichtigung finden.

Der Turmalin kommt sehr verbreitet in der Natur vor. Der schwarze Turmalin oder Schörl bildet einen wesentlichen Bestandtheil gewisser Gesteine. Die schön gefärbte durchsichtigen Turmaline finden als Edelsteine Anwendung. Die grössern durchsichtigen Varietäten liefern die Platten zu Polarisationsapparaten.

$$Me_6\,Si\,O_5 = 3\,Me_2O + Si\,O_2.$$

Andalusit: $Al'_6 Si\ O_5$; $(Al_2\,O_3,\ Si\ O_2)$; Krystallform: rhombisch.

Disthen (Cyanit): $Al'_6 Si\ O_5$; $[Al_2\ O_3,\ Si\ O_2]$; Krystallform: monoklinoëdrisch.

Gymnit: $\left(\frac{Mg_4\,H_5}{9}\right)_6 Si\ O_5\ (4\,Mg\ O,\ 3\,Si\ O_2 + 5\,H\ O)$.

Karpholit: $\left(\frac{Al'_3\,Mn'_2\,Fe'_1\,H_3}{6}\right)_6 Si\ O_5$.

Pikrothomstonit: $\left(\frac{Ca_3\,Mg_3\,Al'_{14}\,H_{10}}{30}\right)_6 Si\ O_5$.

Kieselmalachit: $Cu_2H_4,\ Si\ O_5$ oder $Cu_2\,Si\ O_3 + 2\,H_2O$.

Zinksilicat (Kieselzinkerz, Galmei): $Zn_4\ H_2,\ Si\ O_5$ oder $Zn_4\ Si\ O_4 + H_2O$; $[2\,Zn\ O,\ Si\ O_2 + H\ O]$; Krystallform: rhombisch. Ist ein wichtiges Zinkerz.

Lenzin: $Al'_3 H_3,\ Si\ O_5$.

$$Me_8\,Si\,O_6 = 4\,Me_2O + Si\,O_2.$$

Staurolith: $Al'_8 Si\ O_6$; Krystallform: rhombisch.

Cerit: Ce_4H_4, $Si\,O_6$ oder $Ce_4Si\,O_4 + 2H_2O$; [2 *Ce O, SiO₂ + 2H O*].
Thorit: Th_4H_4, $Si\,O_6$ oder $Th_4Si\,O_4 + 2H_2O$; [2 *Th O, Si O₂ + 2HO*].
Emerylith: $\left(\frac{Ca_1\,Al'_6\,H_1}{8}\right)_8 Si\,O_6$.

$$Me_2Si_2O_5 = Me_2Si\,O_3 + Si\,O_2 = Me_2O + 2\,Si\,O_2.$$

Petalit: $\left(\frac{Al'_4\,Li_1}{5}\right)_2 Si_2O_5$.

$$Me_6Si_2O_7 = Me_6Si\,O_5 + Si\,O_2 = 3\,Me_2O + 2\,Si\,O_2.$$

Skapolith:

1) Blaugrauer S. von Malsjö, Wermeband: $Ca_2Al'_4$, Si_2O_7.
2) Blassrother S. von Bolton, Massachusets; grünlichgrauer, durchscheinender S. von Perth, Canada; Ekebergit von Pargas, Finnland: $\left(\frac{Na_4\,Ca_{11}\,Al'_{30}}{45}\right)_6 Si_2O_7$.
2) Dunkler S. von Malsjö: $\left(\frac{Na_1\,Ca_2\,Al'_6}{9}\right)_6 Si_2\,O_7$.; Krystallform: rhombisch; generelle atomistische Formel: [3 *(R O, Si O₂)* + 2 *Al₂O₃*, 3 *Si O₂*].

Glaukolith vom Baikalsee: $\left(\frac{Na_1\,Ca_4\,Al'_{10}}{15}\right)_6 Si_2O_7$.

Hornblende; Krystallform: monoklinoëdrisch;

1) H. von Fahlun; von Lindbo; von Pargas in Finnland: $\left(\frac{Ca_6\,Mg_{11}\,Fe_2\,Al'_9}{28}\right)_6 Si_2O_7$;
2) H. v. Haavi auf Fillefield: $\left(\frac{Ca_{13}\,Mg_{17}\,Fe'_3\,Al'_1}{34}\right)_6 Si_2O_7$.
3) H. von Kimito: $\left(\frac{Ca_1\,Mg_1\,Fe_2\,Al'_2}{6}\right)_6 Si_2O_7$.
4) Edle H. von Pargas: $\left(\frac{Ca_4\,Mg_8\,Al'_5\,Fe'_1}{18}\right)_6 Si_2O_7$.
5) H. von Zsidovács: $\left(\frac{Ca_4\,Mg_6\,Fe_1\,Al'_5\,Fe'_1}{17}\right)_6 Si_2O_7$.
6) H. von la Prese Veltlin: $\left(\frac{Ca_3\,Mg_6\,Fe_3\,Al'_5\,Fe'_1}{18}\right)_6 Si_2O_7$.
7) H. von Kongsberg: $\left(\frac{Ca_3\,Mg_8\,Fe_1\,Al'_4\,Fe'_2}{18}\right)_6 Si_2O_7$.
8) Bruchstücke eines fast fussgrossen Hornblendekrystalls: $\left(\frac{Ca_{11}\,Mg_{14}\,Fe_{11}\,Al'_{12}\,Fe'_6}{54}\right)_6 Si_2O_7$.
9) Dunkelgrüne Hornblendekrystalle von Servance: $\left(\frac{Na_1\,Ca_3\,Mg_6\,Fe_2\,Al'_4\,Fe'_2}{18}\right)_6 Si_2O_7$.

Ein grosser Theil der Hornblenden enthält eine grössere Menge Metall als der generellen Formel: $Me_6Si_2O_7$ entspricht, und da diese Hornblenden besonders reich an Aluminium sind, so nehmen die meisten Forscher mit Voraussetzung der Binärtheorie an, dass in diesen Hornblenden ein Theil des Siliciumdioxyds durch Aluminiumoxyd ersetzt sei. — *Bödecker* z. B. berechnet für einige dieser Hornblenden folgende Formeln:

a) Hornblende aus dem Basalttuff von Härtlingen, Westerwald: [(12 *Al'O*, 6 *Fe'O*, 7 *FeO*, 11 *CaO*, 16 *MgO*, 1 *KO*, 1 *NaO*) (17 Si_2O_4, 4 *Al'O*)].

b) Basaltische Hornblende von Bilin: [(18 *Al'O*, 16 *MgO*, 12 *CaO*, 3 *FeO*) (16 SiO_4, 8 *Al'O*)].

c) H. von Zoccoloro, Aetna: [(12 *Al'*, 6 *Fe'O*, 16 *MgO*, 12 *CaO*, 8 *FeO*) (16 Si_2O_4, 8 *Al'O*)].

d) [(16 *Al'O*, 20 *Fe'O*, 27 *MgO*, 21 *CaO*, 15 *FeO*, 9 *NaO*) (31 *SiO*, 20 *Al'O*)].

Wie man sieht, wären in diesen Formeln 4 Mgte. Aluminiumoxyd: [*Al'O*] einem Mgte. Kieselerde: [Si_2O_4] aequivalent, so dass wenn man einen Theil des Aluminiums nach obiger Voraussetzung als Silicium in Rechnung bringt, sich diese Hornblenden ebenfalls der generellen Formel: $Me_6Si_2O_7$ unterordnen.

Obgleich auf diese Weise eine Uebereinstimmung in den Formeln erzielt wird, so können wir dieser Methode der Formelbildung doch nicht folgen; denn was berechtigt zu der Annahme, dass ein Theil des Aluminiums in diesen Hornblenden die gewöhnliche Function eines Metalls, ein anderer Theil aber plötzlich die Function eines elektronegativen Elementes zeige? Wo findet man ein ähnliches Verhalten? und warum muss gerade das Aluminium der Vertreter des Siliciums sein? warum nicht ebensogut Eisen oder Magnium?

Die Hornblenden enthalten sehr verschiedene Metalle und in sehr verschiedenen Verhältnissen, man kennt die Bedingungen nicht, unter welchen sich diese Krystalle gebildet haben, man kann sie nicht umkrystallisiren, und man hat somit keine Garantie für ihre Reinheit. Es möchte daher, bis eine wirkliche Erklärung dieser Mischung in der Zusammensetzung derjenigen Hornblenden, welche zuviel Metall enthalten, als dass sie sich der Formel: $Me_6Si_2O_7$ unterordnen liessen, gegeben ist, besser sein, sie als unreine Varietäten zu betrachten. Will man jedoch eine generelle Formel für dieselben aufstellen, so wäre vielleicht folgende die passendste: $Me_6Si_2O_7 + n\,Me_2O$, worin n nahezu $= 1\frac{1}{2}$.

Die Hornblende bildet einen wesentlichen Bestandtheil vieler Gebirgsarten. Sie findet zuweilen als Zuschlag beim Hohofenprocess Anwendung.

P i k r o s m i n: Mg_4H_2, Si_2O_7; [2 *MgO*, *SiO*$_2$ + *HO*]: Krystallform: rhombisch.

O k e n i t: Ca_2H_4, Si_2O_7, oder $Ca_2SiO_3 + 2\,H_2O$; [$CaO, SiO_2 + 2\,HO$]; Krystallform: rhombisch.

A n a l c i m:

1) von Giants Causeway; von Lön-Oen, Brewig; von Catania: $Na_1\,Al'_3H_2, Si_2O_7$;

2) wasserhelle Krystalle vom Cyclopenfelsen, Sicilien: $\left(\frac{K_1\,Na_2\,Al'_9\,H_6}{18}\right)_6 Si_2O_7$;

3) von Lake superior: $\left(\frac{Na_2\,Ca_1\,Al'_9\,H_6}{18}\right)_6 Si_2O_7$; Krystallform: tesseral.

Eudnophit; rhombische Krystalle von der Insel Lamöe, Brewig: $Na_1 Al'_3 H_2, Si_2 O_7$.

Heulandit (Stilbit) von Berufiord; von Island und den Färöern: $Ca_1 Al'_3 H_2, Si_2 O_7$; Krystallform: rhombisch.

Epistilbit von Berufiord: $Ca_1 Al'_3 H_2, Si_2 O_7$.

Algerit von Franklin, New Jersey: $\left(\frac{K_1 Mg_1 Al'_6 H_2}{10}\right)_6 Si_2 O_7$; $[KO, 2\,SiO_2 + 2\,(Al_2O_3, 2\,SiO_2) + 3\,HO]$; Krystallform: monoklinoëdrisch.

Portit aus dem Gabbro in Toscana: $\left(\frac{Mg_1 Al'_5 H_3}{9}\right)_6 Si_2 O_7$.

Pikranalcim von Monte Catini: $\left(\frac{Mg_3 Al'_7 H_5}{15}\right)_6 Si_2 O_7$.

Bergholz von Sterzing: $\left(\frac{Mg_4 Fe'_4 H_7}{15}\right)_6 Si_2 O_7$.

$$Me_{10} Si_2 O_9 = 5\,Me_2O + 2\,Si\,O_2.$$

Villarsit: $Mg_8 H_2, Si_2 O_9$; $[2\,(2\,MgO, SiO_2) + HO]$.

Serpentin; frisch aussehende spaltbare Krystalle von Miask; faseriger blaugrüner Pikrolith von Texas: $Mg_6 H_4, Si_2 O_9$: *Naumann* setzt für den Serpentin die Formel: $[3\,MgO, 2\,SiO_2 + 2\,HO]$.

Der Serpentin bildet mächtige Gebirgsstöcke. Der gewöhnliche Serpentin wird zu mancherlei gedrehten und geschnittenen Utensilien verarbeitet.

Kaolin von St. Yrieux; von Seidlitz; von Morl bei Halle: $Al'_6 H_4, Si_2 O_9$; $[Al_2O_3, 2\,SiO_2 + 2\,HO]$.

Der Kaolin ist ein Zersetzungsproduct der feldspathhaltigen Gebirgsarten, besonders des Granits. Er findet eine wichtige Anwendung in der Porzellanmanufactur.

Hier reihen sich die verschiedenen Thonarten an, welche sämmtlich als Gemenge von Kaolin mit andern Zersetzungsproducten gewisser Gebirgsarten zu betrachten sind.

Gmelinit von Antrim, Irland: $\left(\frac{Na_2 Ca_1 Al'_9 H_{18}}{30}\right)_{10} Si_2 O_9$; Krystallform: rhomboëdrisch.

Chabosit:

1) von Fassathal; von Annerod bei Giessen: $Ca_1 Al'_3 H_6, Si_2 O_9$;
2) von Färöe: $\left(\frac{Na_1 Ca_2 Al'_9 H_{18}}{30}\right)_{10} Si_2 O_9$; Krystallform: rhomboëdrisch.

$$Me_4 Si_3 O_8 = 2\,Me_2O + 3\,Si\,O_2.$$

Orthoklas (Feldspath): Krystallform: monoklinoëdrisch.

1) Glasiger Feldspath aus dem vulkanischen Sande von Ruckeskyll; aus der Eiffel; O. von Baveno; weisser O. aus der Washington-Mine, North-Carolina; sogen. Oligoklas aus Finnland: $K_1 Al'_3, Si_3 O_8$.
2) Sogen. Chesterlit; O. aus dem Granit des Ballon d'Alsace: $\left(\frac{K_4 Na_1 Al'_{15}}{20}\right)_4 Si_3 O_8$.

3) O. aus der Mulde von Freiberg; vom böhmischen Mittelgebirge: $\left(\frac{K_2 Na_1 Al'_9}{12}\right)_4 Si_3 O_8$.

4) Hellrother O. von Schwarzbach in Schlesien: $\left(\frac{K_1 Na_1 Al'_6}{8}\right)_4 Si_3 O_8$.

5) Sogen. Loxoklas von Hammond, New Jersey: $\left(\frac{K_1 Na_4 Al'_{15}}{20}\right)_4 Si_3 O_8$.

Die atomistische Formel des Feldspathes ist: $[KO, 3\,SiO_2 + Al_2O_3\,3\,SiO_2]$ *. Der Feldspath ist ein wesentlicher Bestandtheil verschiedener Gebirgsarten, so des Granit, Gneiss, Syenit und Porphyr.

In der Technik findet er als Zuschlag zur Porzellanmasse, zu den Glasuren und dem Email Anwendung.

Durch die Verwitterung des Feldspaths entsteht das Kaolin und die verschiedenen Thonarten haben zum Theil davon ihren Ursprung. — Ausserdem ist noch der Feldspath für die Vegetation von der hervorragendsten Bedeutung, indem in der Verwitterung desselben die Quelle der Kaliumverbindungen liegt, welche in dem Boden enthalten sind und das Leben der Landpflanzen bedingen. Durch Einäschern der Pflanzen enthält man das Kaliumcarbonat (die Pottasche) und diese ist, wie oben angegeben, das gewöhnlichste Material zur Darstellung der übrigen Kaliumverbindungen.

Albit:

1) A. aus den Quarztrümmern des Taunusschiefer; A. von Penig, Sachsen; $Na_1 Al'_3$, $Si_3 O_8$.

2) Sogen. Indianit, Lancaster-County; von Unionville, Chester County; röthlich weisser A. aus dem Melaphyr von Agay; Periklin aus dem Pfitschthal; A. von Welchester, Pennsylvanien: $\left(\frac{Na_4 Ca_1 Al'_{15}}{20}\right)_4 Si_3 O_8$.

Krystallform: triklinoëdrisch. Ist ein Gemengtheil des Dionits und vielleicht vieler Granite.

$$Me_8 Si_3 O_{10} = 4\ Me_2O + 3\ Si\ O_2.$$

Labrador: Krystallform: triklinoëdrisch;

* Man war lange im Zweifel, ob man der Kieselsäure (unserem Siliciumdioxyd) die atomistische Formel: $[SiO_2]$ oder: $[SiO_3]$ geben solle. Einer der Hauptgründe, weshalb sich viele Chemiker für die Formel: $[SiO_3]$ entschieden, war der, dass bei der Annahme derselben die Formel des Feldspath, eines der verbreitetsten Silicate, am einfachsten wird und mit der des wasserfreien Alauns in Uebereinstimmuug kommt. Die Formel des Alauns ist: $KO, SO_3, + Al_2O_3, 3\,SO_3$, die des Feldspaths wird bei Annahme der Formel: $[SiO_3]$ dieser ähnlich, nämlich: $[KO, SiO_3 + Al_2O_3, 3\,SiO_3]$. Nun steht aber der Alaun mit dem Feldspath weder in physikalischer noch chemischer Beziehung in dem geringsten Zusammenhang, und dazu kommt, dass diese Formel nur um wenig einfacher ist, als die bei Annahme der Formel: $[SiO_2]$ für die Kieselsäure, und ausserdem mag noch bemerkt sein, dass bei Annahme der Formel: $[SiO_2]$ die Formeln fast aller Silicate viel einfacher werden, als bei Annahme der Formel: $[SiO_3]$. — Durch die Volumenverhältnisse der gasförmigen Siliciumverbindungen wird man aber nothwendig zu der Formel: $[SiO_2]$ geführt, und da in der neueren Zeit die Isomorphie vieler Verbindungen des Siliciums mit den analogen Zinnverbindungen nachgewiesen wurde, so haben auch die meisten Chemiker die Formel: $[SiO_3]$ aufgegeben, und die mit dem Carbondioxyd analoge Formel: $[SiO_2]$ angenommen. Bei dieser letztern ist das Atomgewicht des Siliciums: 14,2, bei der Formel: $[SiO_3]$ aber wird es 21,3; denn $3\,[SiO_2] = 2\,[SiO_3]$.

1) L. von den Sandwichinseln; von Sund; aus einem Geschiebe bei Berlin: $\left(\frac{Na_1\,Ca_2\,Al'_9}{12}\right)_8 Si_3\,O_{10}$.

2) L. von Island; von Neurode in Schlesien; von Aetna: $\left(\frac{Na_1\,Ca_3\,Al'_{12}}{16}\right)_8 Si_3\,O_{10}$.

3) L. von Labrador: $\left(\frac{K_1\,Ca_2\,Al'_9}{12}\right)_8 Si_3\,O_{10}$.

Der Labrador ist ein Gemengtheil vieler Gesteine. Die schönen Varietäten werden zu Schmucksachen etc. verarbeitet.

$$Me_{10}\,Si_3\,O_{11} = 5\ Me_2O + 3\ Si\,O_2.$$

Desmin (Stilbit, Strahlzeolith): $Ca\,Al'_3\,H_6,\ Si_3\,O_{11}$.

Xylochlor; tetragonale Krystalle aus dem vulkanischen Tuff von Island: $\left(\frac{K_2\,Ca_{18}\,Fe_1\,H_{32}}{50}\right)_{10} Si_3\,O_{11}$.

Apophyllit: tetragonal; von der Fundy Bay; vom Lake superior; aus dem Gabbro des Harzes: $\left(\frac{K_1\,Ca_8\,H_{16}}{25}\right)_{10} Si_3\,O_{11}$.

$$Me_{14}\,Si_3\,O_{13} = 7\ Me_2O + 3\ Si\,O_2.$$

Skolezit; Krystallform: monoklinoëdrisch;

1) Strahliger S. aus Ostindien; Mesolith von Staffa; Mesolith von den Färöern: $\left(\frac{Ca_1\,Al'_3\,H_3}{7}\right)_{14} Si_3\,O_{13}$.

2) S. aus Antrim, Irland; faseriger Mesolith aus Island; glasiger Mesolith von den Färöern; wasserhelle Skolezitkrystalle von Berufiord, Island; faseriger Mesolith aus Tyrol; Mesolith aus Island: $\left(\frac{Na_1\,Ca_3\,Al'_{12}\,H_{12}}{28}\right)_{14} Si_3\,O_{13}$.

Euphyllit vor Unionville: $\left(\frac{Ca_2\,Al'_{21}\,H_5}{28}\right)_{14} Si_3\,O_{13}$.

$$Me_{16}\,Si_3\,O_{14} = 8\ Me_2O + 3\ Si\,O_2.$$

Praseolith: $\left(\frac{Mg_1\,Al'_2\,H_1}{4}\right)_{16} Si_3\,O_{14}$.

Chrysotil: $\left(\frac{Mg_2\,H_3}{5}\right)_{16} Si_3\,O_{14}$.

Hisingerit:

1) H. von Riddanbyttan: $\left(\frac{Fe_3\,Fe'_9\,H_8}{20}\right)_{16} Si_3\,O_{14}$.

2) H. aus Södermanland: $\left(\frac{Ca_1\,Mg_1\,Fe_1\,Fe'_6\,H_9}{18}\right)_{16} Si_3\,O_{14}$.

$$Me_8\,Si_5\,O_{14} = 4\ Me_2O + 5\ Si\,O_2.$$

Oligoklas; Krystallform triklinoëdrisch:

1) O. von Unionville; von Finnland: $Na_2\,Al'_6,\ Si_5\,O_{14}$.

2) O. von Teneriffa: $\left(\frac{K_1\,Na_5\,Al'_{18}}{24}\right)_8 Si_5\,O_{14}$.

3) O. von Haddam und Danbury, Connecticut; von Krummau in Böhmen; von Arendal: $\left(\frac{Na_3\,Ca_1\,Al'_{12}}{16}\right)_8 Si_5O_{14}$.

4) O. von Ytterby; aus dem Granit von Elba; grünlich weisser O. aus dem Glimmerdiorid der Vogesen; gelblich weisser aus dem Granitgeschiebe bei Flensburg: $\left(\frac{Na_2\,Ca_1\,Al'_9}{12}\right)_8 Si_5O_{14}$.

5) Loxoklas von Hammond, New-York; lauchgrüner O. von Boden bei Marienberg: $\left(\frac{K_1\,Na_4\,Ca_1\,Al'_{18}}{24}\right)_8 Si_5O_{14}$.

6) Loxoklas aus dem Syenitporphyr des südlichen Norwegens: $\left(\frac{K_1\,Na_2\,Ca_1\,Al'_{12}}{16}\right)_8 Si_5O_{14}$.

7) O. aus dem Protogyn des Eismeers; aus dem Trachyt von Teneriffa; aus glasiger Lava von Teneriffa; aus dunkelgrünem Porphyr; grünlicher Oligoklas im Gneis bei Freiberg; O. aus dem Hornblendegestein von Marienbad, Böhmen: $\left(\frac{K_1\,Na_3\,Ca_2\,Al'_{18}}{24}\right)_8 Si_5O_{14}$.

Der Oligoklas findet sich als Gemengtheil in Granit, Porphyr, Diabas und in andern Gesteinen.

Anthophyllit von Canada: $Mg_8Si_5O_{14}$.

Artvedsonit von Grönland: Na_2Fe_6, Si_5O_{14}.

Strahlstein vom Taberge in Schweden: $\left(\frac{Ca_1\,Mg_3}{4}\right)_8 Si_5O_{14}$. Findet sich im Talkschiefer, Chloritschiefer und auf gewissen Erzlagern.

Aluminiumhaltige Augite. In Betreff der Zusammensetzung und Formel dieser wichtigen Silicate gilt alles über die Zusammensetzung und Formel der Hornblende Gesagte. Auch hier lässt sich, wenn man sich streng an die Resultate der Analysen halten will, keine generelle Formel aufstellen. Die meisten Forscher betrachten, wie bei den aluminiumhaltigen Hornblenden, das Aluminiumoxyd als theilweisen Stellvertreter der Kieselsäure. So gelangt *Boedecker* für einen dunkelgrünen Augit vom Aetna zu der Formel: 16 Si_2O_4, 6 $Al'O$; 14 CaO, 15 MgO, 6 FeO, wonach sich die Augite auf die generelle Formel: $Me_2Si\,O_3$ zurückführen liessen, worin aber ein Theil des Siliciums durch Aluminium vertreten wäre und zwar so, dass 4 grosse Aequivalente von Aluminium einem Mischungsgewicht Silicium aequivalent wären. Noch muss bemerkt werden, dass auch diese Formel nicht unbedeutend von dem Resultat der Analyse abweicht.

Rammelsberg giebt in seinem Handbuch der Mineralchemie eine grosse Anzahl von Analysen aluminiumhaltiger Augite. Mehrere derselben, wohl die zuverlässigsten, wurden nach der oben bei den Turmalinen besprochenen Methode umgerechnet und dabei folgendes Resultat gefunden:

a) Ein hellgrüner A. von Ternaay, Vogesen; b) dunkelgrüner A. von Traversella; c) grünschwarzer A. vom Zigolonberge, Fassathal; d) mit Hornblende vorkommend, theilweise verwachsen, von Härtlingen im Westerwald; e) A. von Schima in Böhmen; f) lose Augitkrystalle vom Ufer des Laucher Sees; g) grasgrüner krystallisirter A. aus der Lava des Vesuvs; h) krystalli-

sirter schwarzgrüner A. vom Aetna; i) A. vom Monte rossi bei Nikolosi; k) schwarzbrauner krystallisirter A. von Pargas; l) derber A. aus dem Basalt von Ostheim bei Hanau:

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
Al	30*	24	25	48	20	22	31	28	32	38	90
Fe′	—	—	—	22	3	9	—	—	15	—	—
Fe	19	21	32	21	15	18	17	22	22	19	34
Mn	—	—	—	1	7	—	—	—	—	—	9
Mg	80	87	68	63	64	67	72	65	76	60	25
Ca	67	68	72	65	84	81	82	79	68	68	17
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
H	25	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—
	221	200	197	220	193	197	202	194	218	185	186
Si	82	86	83	79	85	83	85	84	79	86	94

Das Verhältniss der Aequivalente der Metalle zu den Aequivalenten des Siliciums in den angeführten Augiten ist daher ungefähr: a) 2,7 : 1; b) 2,3 : 1; c) 2,3 : 1; d) 2,7 : 1; e) 2,2 : 1; f) 2,3 : 1; g) 2,4 : 1; h) 2,3 : 1: i) 2,8 : 1; k) 2,1 : 1; l) 2 : 1.

Hiernach wäre die Zusammensetzung einiger Augite, z. B. der unter a, d und i nahezu durch die Formel: $Me_6 Si_2 O_7$ gegeben, also durch dieselbe Formel, welche wir oben für die Hornblende aufstellten; während der Mehrzahl der übrigen Augite besser die Formel: $Me_2 Si O_3$ genügt.

Es möchte daher einstweilen das geeignetste sein, auch für die aluminiumhaltigen Augite dieselbe Formel zu adoptiren, welche unzweifelhaft den aluminiumfreien Augiten zukommt, nämlich: $Me_2 Si O_3$, und die grossen Abweichungen, welche sich bei der Analyse zeigen, bis eine weitere Erklärung gegeben ist, auf Rechnung der Unreinheit des der Analyse unterworfenen Materials zu setzen.

Die Augite krystallisiren wie die Hornblende monoklinoëdrisch. Hierher gehören noch die meisten Seite 716 aufgeführten Silicate. Der Augit bildet einen wesentlichen Bestandtheil mehrerer Gebirgsarten.

Glimmer. Dieses wichtige und in grosser Masse auftretende Mineral enthält seine Bestandtheile nach sehr verschiedenen Verhältnissen und man hat bisher vergeblich gesucht eine allgemeine Formel für dasselbe aufzustellen. Auch in krystallographischer Beziehung ist man mit dem Glimmer noch nicht ins Reine gekommen. Man unterscheidet gewöhnlich drei verschiedene Arten, den Kaliglimmer (optisch zweiaxig), den Lithionglimmer und den Magnesiaglimmer (optisch einaxig). Eine scharfe Grenze lässt sich jedoch nicht ziehen.

Eine sehr vollständige Zusammenstellung von Glimmeranalysen giebt *Rammelsberg* in seiner Mineralchemie. Von diesen wurden mehrere ausgewählt und nach der beim Turmalin erörterten Methode umgerechnet.

* Diese Zahlen bezeichnen Aequivalente.

a) Sogenannte Kaliglimmer.

1) G. vom Dreifelsengebirge, Irland; 2) von Monroe, Connecticut; 3) Grauweisser im durchfallenden Lichte röthlicher G. von Ceux, Vogesen; 4) Grüner G. von Schwarzenstein, Zillerthal; 5) Goldgelber G. von Utoë, Schweden; 6) Gelber G. von Kimito, Finnland; 7) G. von Fahlun; 8) Grauer krummblättriger G. von Broddbo bei Fahlun; 9) Weisser G. von Achotzk, Sibirien.

b) Sogenannter Lithionglimmer.

10) G. von Zinnwald im Erzgebirge (*Gmelin*); 11) G. von Zinnwald im Erzgebirge (*Rammelsberg*); 12) G. von Altenberg im Erzgebirge (*Turner*); 13) G. von Rozena in Mähren (*Gmelin*); 14) Von demselben Fundort (*Regnault*); 15) Von demselben Fundort (*Rammelsberg*); 16) G. von Chursdorf in Sachsen (*Gmelin*).

c) Sogenannte Magnesiaglimmer.

17) G. vom Baikalsee (*Rose*); 18) Gelblichgrüner Glimmer vom Vesuv (*Bromeis*); 19) Dunkelgrüner G. von Bodemais (*v. Kobell*); 20) G. von Karosulik, Grönland (*v. Kobell*); 21) G. von Miask (*Rose*); 22) Chromglimmer von Schwarzenstein, Zillerthal (*Schafhäutl*); 23) G. von Abborforss in Finnland (*Svanberg*).

Kaliglimmer.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al′	185*	199	194	201	219	217	203	186	199
Fe′	18	18	—	7	12	17	23	33	12
Cr′	—	—	—	18	—	—	—	—	—
Fe	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn	—	—	—	—	2	—	—	3	—
Mg	5	5	11	3	—	—	10	—	12
Ca	5	—	—	2	—	—	—	—	—
Na	4	9	4	1	—	—	—	—	—
K	23	16	19	23	20	19	18	18	18
H	60	53	46	—	29	20	11	11	45
	300	292	287	255	282	273	255	251	286
Si	72	77	77	79	79	77	77	77	78
F	—	4	—	2	3	3	6	6	1

Lithionglimmer.

	10	11	12	13	14	15	16
Al′	83	129	134	197	157	157	166
Fe′	69	18	84 Mn′	5 Mn′	6	5 Mn′	15
Fe	—	19	—	—	—	—	—
Mn	17	5	8	—	—	—	—
Mg	—	2	—	2	—	1	—
Ca	—	—	—	—	—	2	—

* Diese Zahlen bedeuten Aequivalente.

	10	11	12	13	14	15	16
Li	30	9	22	25	34	9	34
Na	—	1	—	—	—	3	—
K	10	19	35	9	34	22	14
H	9	—	—	47	—	—	—
	218	202	283	285	216	199	229
Si	77	77	67	82	87	86	87
F	39	39	20	20	22	28	25

Magnesiaglimmer.

	17	18	19	20	21	22	23
Al'	94	94	89	99	74	89	55
Fe'	19	32	50	62	73	22	144
Cr'	—	—	—	—	—	30	—
Mn	—	—	—	—	2	18	9
Mg	128	122	110	94	78	57	16
Ca	—	3	—	—	—	—	2
Na	—	—	—	—	—	4	—
K	16	9	18	19	12	15	11
	257	258	267	274	239	233	237
Si	70	66	68	68	66	79	66
F	4	—	—	—	10	—	1

Aus dieser Zusammenstellung geht die grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Glimmer deutlich hervor. In den Kaliglimmern verhält sich die Anzahl der Mischungsgewichte des Siliciums zu der der Metalle ungefähr wie 1 : 4 : 4 : 4 : 3,3 : 3,6 : 3,6 : 3,3 : 3,3 : 4,6. Es würde daher einem Theil dieser Glimmer die Formel: $Me_4 Si O_4$, einem anderen Theil die Formel: $Me_6 Si_2 O_7$ zukommen. Das Fluor ist hier nur schwach vertreten. — In den Lithionglimmern verhält sich die Anzahl der Mischungsgewichte Silicium zu der der Metalle ungefähr wie 1 : 2,8 : 2,6 : 4,2 : 3,3 : 2,4 : 2,3 : 2,6. Diese Glimmer könnten daher theils durch die Formel: $Me_2 Si O_3$, theils durch die Formeln: $Me_6 Si_2 O_7$ und $Me_4 Si O_4$ gegeben werden. In ihnen ist ein erheblicher Theil des Oxygens durch Fluor ersetzt. — In den Magnesiaglimmern verhält sich die Anzahl der Mischungsgewichte Silicium zu der der Metalle wie 1 : 3,6 : 3,9 : 3,8 : 4 : 3,6 : 3,1 : 3,6 und hieraus möchte folgen, dass den meisten Magnesiaglimmern die Formel: $Me_4 Si O_4$ am besten entspricht. Der Fluorgehalt tritt bei diesen Glimmern sehr zurück.

Es herrscht also in Betreff des chemischen Charakters dieses Minerals noch grosse Unsicherheit, welche erst durch fernere Untersuchungen beseitigt werden kann.

Der Glimmer findet sich als wesentlicher Bestandtheil verschiedener Gebirgsarten, so des Granits, Gneises, Glimmerschiefers etc.

Anhang.

Lasurstein. Dieses durch seine schöne blaue Farbe ausgezeichnete, im regulären System krystallisirte Mineral findet sich vornehmlich in China, Tibet

und der Bucharei. Ueber seinen chemischen Charakter ist man noch nicht im Klaren. Seiner Hauptmasse nach besteht es aus einem Aluminiumsilicat wahrscheinlich der Formel: $Al'_2 Si O_3$. Ausserdem enthält es noch Natrium. Calciumeisen und zwar theilweise als Sulfate, theilweise als Sulfüre oder Sulfosalze*; sowie eine geringe Menge Chlor. In welchem Verhältniss die verschiedenen Bestandtheile ungefähr im Ultramarin enthalten sind, möchte aus folgendem Resultate einer von *Varrentrapp* angestellten Analyse zu ersehen sein:

Kieselsäure	45,50
Schwefelsäurne	5,89
Thonerde	31,76
Natron	9,09
Kalkerde	3,53
Eisen	0,86
Wasser	0,12
Chlor	0,42
Schwefel	0,95
	98,12

Der Lasurstein findet als Schmuckstein und Malerfarbe, Ultramarin, Anwendung.

Das Ultramarin wird gegenwärtig in grossen Massen künstich dargestellt, indem es fast alle übrigen blauen Farben verdrängt hat. Die fabrikmässige Darstellung beruht im Wesentlichen auf Folgendem: Ein Gemenge von möglichst eisenfreiem Thon, von Natriumsulfat und Kohle, vielleicht unter Zusatz von Natriumcarbonat und Schwefel, wird in Thonkapseln einer längere Zeit andauernden mässigen Glühhitze ausgesetzt. Die so erhaltene blaue Masse wird gepulvert mit Schwefel gemengt und an offener Luft so lange erhitzt, bis der überschüssige Schwefel verbrannt ist, wodurch die Farbe an Lebhaftigkeit gewinnt. Durch Auslaugen mit Wasser werden die überschüssigen löslichen Salze entfernt.

Vom Glas.

Das gewöhnliche Glas ist im Wesentlichen ein durch Schmelzen erhaltenes Gemenge von Kalium- oder Natriumsilicat mit Calcium- und Magniumsilicat in sehr wechselnden Verhältnissen. Einige Gläser enthalten noch andere Silicate beigemengt, so z. B. das Krystallglas eine wesentliche Menge Bleisilicat. Die billigeren, gewöhnlich gefärbten Sorten enthalten ausserdem noch Eisen-, Aluminium- und Mangansilicate.

Das Glas wird durch Zusammenschmelzen von Pottasche oder Soda mit Quarz, Sand und Kalk oder Kreide dargestellt. Sollen farblose Gläser dargestellt werden, so muss Eisen und Mangan aufs Sorgfältigste ausgeschlossen werden. Je reicher die Gläser an Silicium sind, desto schwerer sind sie schmelzbar, ausserdem sind auch die Metalle selbst von Einfluss auf die leichtere Schmelzbarkeit; so sind z. B. die kaliumhaltigen Gläser, gewöhnlich Kaligläser genannt, viel schwieriger schmelzbar, als die Natrongläser; am leichtesten schmelzbar sind die bleihaltigen Gläser. Das Kaliglas wird vornehmlich in Böhmen fabricirt; es führt daher häufig den Namen böhmisches Glas.

* Das Mineral entwickelt mit Säuren übergossen unter Ausscheidung von Schwefel Schwefelwasserstoff.

Porzellan und Thonwaaren.

1) Porzellan. Das Porzellan hat als wesentlichen Bestandtheil Kaolin. Das in der Natur vorkommende Kaolin (Porzellanerde) wird durch Schlämmen von den Beimengungen (unzersetztem Feldspath, Quarzsand etc.) befreit, mit fein geriebenem Feldspath (zuweilen auch mit Quarzpulver und Kalk) innig gemischt und mit Wasser zu einer plastischen Masse verarbeitet. Aus dieser Masse werden die Gegenstände geformt und an der Luft getrocknet. Hierauf wird das Porzellan in eigens dazu construirten Flammöfen zweimal gebrannt, und zwar das zweite mal bei einer Hitze, welche die Masse zum Erweichen bringt; wodurch die durchscheinende glasartige Beschaffenheit des Porzellans bedingt ist.

2) Thonwaaren. Diese werden aus unreinem Thon verfertigt und beim Brennen die Hitze nur soweit gesteigert, dass die Masse bloss zusammensintert und porös bleibt. Diese Gegenstände werden daher in der Regel auf ihrer Oberfläche mit einem leicht schmelzbaren Glase, gewöhnlich einem Bleisilicat (Glasur), überzogen, um sie für Flüssigkeiten undurchdringlich zu machen.

Das Steingut steht zwischen dem Porzellan und den gewöhnlichen Thonwaaren. Beim Brennen desselben wird wie beim Porzellan eine so hohe Hitze gegeben, dass die Masse zum Erweichen kommt.

Das Fayence ist nichts anderes, als eine feinere Sorte von Thonwaaren. Es ist auch porös und muss daher mit einer Glasur versehen werden.

Ziegel etc. kann man ebenfalls zu den Thonwaaren rechnen.

Carbon.

Die Eigenschaften dieses Elements, sowie ein grosser Theil seiner Verbindungen, wurde schon Seite 288 bis 329 und im Folgenden besprochen. Die Verbindungen des Carbons mit dem Hydrium und Nitrogen, sowie die in der Natur vorkommenden carbonhaltigen Verbindungen, sind so eigenthümlicher Natur, dass sie einem eigenen Kapitel überwiesen werden müssen. — Früher schrieb man den in der Natur vorkommenden organischen Substanzen und einem grossen Theil daraus abstammender einen ganz eigenthümlichen Charakter zu, weil man nicht im Stande war, dieselben künstlich darzustellen. Es bildete daher die Betrachtung dieser Stoffe einen völlig abgesonderten Theil der Wissenschaft, welcher **organische Chemie** genannt wird. Im Gegensatz hierzu nannte man den Theil der Chemie, welcher sich mit den leblosen, unorganischen Körpern beschäftigte, die **anorganische Chemie**. In neuester Zeit ist es jedoch gelungen, einen grossen Theil der bisher in das Gebiet der organischen Chemie gerechneten Körper künstlich, aus ihren Bestandtheilen, also durch Synthese, darzustellen, und es ist somit die Grenze zwischen der organischen und anorganischen Chemie gefallen, wie schon früher die Lehre von einer besondern Lebenskraft. — Nachdem nun die Trennung in organische und anorganische Chemie allen Sinn verloren hat, müssen auch die Namen aufgegeben werden. Es nennen daher die neuern Chemiker den Theil der Chemie, welcher bisher organische Chemie genannt wurde, schlechtweg die **Chemie der Kohlenstoffverbindungen.**

Organische Chemie.

Anorganische Chemie.

Die Zahl der Verbindungen, welche Carbon enthalten, kann eine unendliche genannt werden. Je nach ihren anderweitigen Bestandtheilen lassen sie sich in mehrere Hauptgruppen bringen. 1) Verbindungen von Carbon mit den elektronegativen Elementen, wie Chlor, Oxygen, Schwefel und deren Analoga. In diesen Verbindungen ist das Carbon im Allgemeinen als elektropositiver Bestandtheil anzunehmen. Diese Verbindungen wurden grösstentheils im Obigen besprochen. An diese Verbindungen reihen sich zunächst die des Carbons mit dem Nitrogen an; allein es ist hier schon zweifelhaft, ob in ihnen das Carbon oder Nitrogen als elektronegativer Factor zu betrachten ist. 2) Verbindungen des Carbons mit dem Hydrium; die Hydriumcarbüre. 3) Verbindungen des Carbons mit Hydrium und Oxygen oder Schwefel. 4) Verbindungen von Carbon mit Hydrium und Nitrogen, oder Hydrium, Nitrogen und Oxygen. — Ausser diesen existiren noch eine Anzahl von Verbindungen, die neben den erwähnten Stoffen noch Chlor, Schwefel, Phosphor und gewisse Metalle, besonders der Natrium- und Calciumgruppe, enthalten.

Wir werden bei unserer Betrachtung mit den Verbindungen des Carbons und Nitrogens, den Nitrocarbüren, beginnen, lassen aber der Uebersicht wegen eine kurze Zusammenstellung der schon im Früheren erwähnten hauptsächlichsten Verbindungen des Carbons vorausgehen.

a. Carbon und die elektronegativen Monode.

Carbonmonochlorid: $C\,Cl$; Halbchlor-Kohlenstoff, Kohlenstoffsubchlorid: [C_2Cl]. Seite 322.

Carbondichlorid: C_2Cl_4; Kohlenstoffchlorid: [$C\,Cl$]. Seite 321.

Carbontrichlorid: $C_2\,Cl_6$; Kohlenstoffsuperchlorür, Anderthalbchlor-Kohlenstoff, Kohlenstoffsesquichlorid: [$C_2\,Cl_3$]. Seite 322.

Carbontetrachlorid: $C\,Cl_4$; Kohlenstoffsuperchlorid: [$C\,Cl_2$]. S. 321.

b. Carbon und die elektronegativen Diode.

Carbonmonoxyd: $C\,O$; Kohlenoxyd: [$C\,O$]. Seite 304.

Carbondioxyd: $C\,O_2$; Kohlensäureanhydrid: [$C\,O_2$]. Seite 304.

Generelle Formel der Carbonate: $Me_2\,C\,O_3$ (Kohlensaure Salze: [$Me\,O$, $C\,O_2$]). Seite 313.

Carbonoxychlorid: $C\,O\,(Cl_2)$; Chlorkohlensäure, Phosgengas: [$C\,O\,Cl$]. Seite 316.

Carbonmonosulfid: $C\,S$; Kohlenstoffsulfür, Einfachschwefel-Kohlenstoff: [$C\,S$]. Seite 317.

Carbondisulfid: $C\,S_2$; Zweifachschwefel-Kohlenstoff, Kohlenstoffsulfid: [$C\,S_2$]. Seite 317. Generelle Formel der Sulfocarbonate: $Me_2\,S\,O_3$ Sulfokohlensaure Salze: [$Me\,S$, $C\,S_2$]. Seite 319.

Hydriumsulfocarbonat: $H_2\,C\,S_3$. Seite 320.

c. Carbon und die elektronegativen Triode.

Man kennt bis jetzt nur Verbindungen von Carbon und Nitrogen.

Carbonnitrür: (C N), gewöhnlich **Cyan** genannt und durch Cy bezeichnet. Seine atomistische Formel ist: [$C_2 N$]. Carbon und Cyan vereinigen sich auf keine Weise direct mit einander. Kommen aber die beiden Elemente in starker Glühhitze mit sehr elektropositiven Metallen, z. B. Kalium in Berührung, so entsteht eine dem Kaliumchlorür in chemischer Beziehung analoge Verbindung, in welcher das Carbon zusammen mit dem Nitrogen die Function des Chlors hat. Die Verbindung kann daher durch die Formel: K (C N) bezeichnet werden. Das Carbon und das Nitrogen zusammen verhält sich in dieser Verbindung wie ein Element, und man betrachtet daher dieselbe als ein Radical. Mehrere Verbindungen, welche dieses Radical ent-
Cyan. halten, besitzen eine blaue Farbe, weshalb man das Radical Cyan nennt (von κυάνεος, blau), und bezeichnet es durch: Cy. Die den Chlorüren analogen
Cyanüre. Verbindungen, welche dieses Radical enthalten, werden demnach Cyanüre genannt. — Viel leichter als durch directe Vereinigung von Metall, Carbon und Nitrogen entsteht das Cyan, wenn die Metalle der Natriumgruppe oder gewisse ihrer Verbindungen, z. B. die Carbonate, mit gewissen nitrogen- und carbonhaltigen aus dem organischen Reiche abstammender Stoffe der Glühhitze ausgesetzt werden. Ausserdem können noch auf verschiedene andere Weisen cyanhaltige Producte dargestellt werden.

Darstellung. Das Cyan erhält man am einfachsten durch Erhitzen des Cyanquecksilbers: Hg (C N). Dieses spaltet sich in der Hitze nämlich in Quecksilber und Cyangas. Letzteres wird über Quecksilber aufgefangen. Zur Darstellung kann der Seite 5 zur Zerlegung des Quecksilberoxyds beschriebene Apparat dienen, nur dass man, weil das Cyan von Wasser in erheblicher Menge absorbirt wird, sich statt der Wasserwanne einer Quecksilberwanne bedient.

Eigenschaften. Das Cyan ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas. Seine Dichte ist 26. (Durch den Versuch wurde sie als 26,1, auf Luft = 1 bez. als 1,8064 gefunden). Da in dem Cyan ein Volum Carbongas (= 12) mit 1 Volum Nitrogen vereinigt ist, so folgt nach der Dichte des Cyangas, dass hier eine Condensation auf 1 Volum stattgefunden hat; denn (C N) = 12 + 14 = 26. Wenn man daher dem Cyan die Formel: (C N) giebt, so entspricht sein Mischungsgewicht nicht 2 Volumen der gasförmigen Verbindung, sondern dem Condensationsgesetz zuwider nur einem Volum. Wollte man diese Ausnahme verschwinden machen, so müsste die Formel des Cyans verdoppelt werden, wie dies auch häufig geschieht. Berücksichtigt man jedoch, dass 1 Vol. Cyangas: (C N) stets einem Volum Chlorgas etc. aequivalent ist, so erscheint es räthlich, dem Cyan die einfachere Formel zu lassen und dies um so mehr, da man bei der Betrachtung der Hydrocarbüre auf eine Menge elektropositiver Radicale stösst, die sämmtlich einem Mischungsgewicht oder Volum Hydrium aequivalent sind, so dass auch deren Formel nicht 2 Volume, sondern nur 1 Volum repräsentiren darf.

Durch einen Druck von 2 Atmosphären bei 0° wird das Cyangas zu einer farblosen Flüssigkeit von 0,866 specifischem Gewicht condensirt, welche bei — 35° zu einer strahligen Masse erstarrt. — Das Cyangas hat einen stechen-

den an Blausäure erinnernden Geruch. Entzündet verbrennt es mit bläulich rother Flamme unter Freiwerden von Nitrogen zu Carbondioxyd. Wasser nimmt sein vier- bis fünffaches, Alkohol sein zwanzigfaches Volum des Gases auf. Beim längeren Aufbewahren färbt sich die wässerige Lösung braun, indem das Cyan mit den Bestandtheilen des Wassers in Wechselwirkung tritt. Es entstehen Ammoniumcarbonat, Ammoniumoxalat, Harnstoff und noch verschiedene andere Producte.

Wird das Cyan mit Kalium erhitzt, so entsteht Kaliumcyanür; mit Kaliumcarbonat liefert es in der Hitze Kaliumcyanür, Kaliumcyanat und Carbondioxyd.

Bei der Darstellung des Cyans aus Cyanquecksilber hinterbleibt in der Retorte stets mehr oder weniger von einem braunen pulverigen Körper, welcher Carbon und Nitrogen in demselben Verhältniss enthält, wie das Cyangas, und welcher durch stärkere Hitze sich in gewöhnliches gasförmiges Cyan umwandelt. Man hat diesen Körper Paracyan genannt. Paracyan.

a. Cyan und die elektropositiven Elemente.

Cyanüre: Diese den Chlorüren in chemischer Beziehung analogen Salze können auf verschiedene Weise erhalten werden. Ihre generelle Formel ist: $Me^{\cdot}(C\,N)$ oder Me Cy.

Hydriumcyanür: H (C N); Cyanwasserstoffsäure, Blausäure: [*H Cy*]. Das Cyan vereinigt sich nicht direct mit dem Hydrium. Man erhält die Verbindung in der Regel durch Wechselwirkung von Hydriumsalzen und Cyanüren, oder diesen ähnlichen Verbindungen. (Ueber Darstellung der Blausäure siehe weiter unten). Ausserdem bildet sich die Blausäure zuweilen bei der Destillation nitrogenhaltiger organischer Substanzen und bei der Gährung gewisser Verbindungen, z. B. des Amygdalins. Interessant ist seine Entstehung bei der Destillation des Ammoniumformiats. (Siehe dort.)

Eigenschaften. Die Blausäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von 0,7 specifischem Gewicht, welche schon bei 27° siedet und bei — 15° erstarrt. Die Dichte des Gases ist: 13,5 (auf Luft = 1 bezogen: 0,936). Es ist daher in dem Gase das Hydrium mit dem Cyan ohne Condensation vereinigt; denn $\frac{H + (C\,N)}{2} = \frac{1 + 26}{2} = 13{,}5$. — Die Blausäure ist verbrennlich und liefert beim Verbrennen Wasser, Carbondioxyd und Nitrogen. In Wasser und Weingeist ist sie in jedem Verhältniss löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich von selbst unter Abscheidung eines braunen Körpers (Azulmsäure). Gegenwart einer geringen Menge Hydriumchlorürs oder ähnlichen Hydriumsalzes macht sie viel beständiger. — Wird die wässrige Lösung mit Hydriumchlorür oder Hydriumsulfat erhitzt, so bildet sich Hydriumformiat und ein Ammoniumsalz. Mit Kaliumhydrat erhitzt entsteht Kaliumformiat und Ammoniak. Mit Chlor liefert die Blausäure Chlorcyan und Hydriumchlorür.

Die Blausäure ist für sich, so wie in wässriger Lösung eines der energischsten Gifte. Ein Tropfen auf die Zunge eines Hundes gebracht reicht hin,

denselben augenblicklich zu tödten. Ebenso giftig wirkt sie, wenn sie dem Thiere in Wunden beigebracht wird. Auch der Dampf der Säure ist höchst gefährlich, und daher besonders in Betreff der reinen d. h. wasserfreien Säure grosse Vorsicht nothwendig. — Im verdünnten Zustand findet die Blausäure zuweilen als sehr wirksames Heilmittel Anwendung.

Darstellung: a) der wasserhaltigen Blausäure. Man bedient sich dazu am vortheilhaftesten des weiter unten beschriebenen Kaliumferrocyanürs (Blutlaugensalz): $K_4 Fe_2 Cy_6 + 3 H O$. Dieses wird in einem Destillationsapparat mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Es entweicht dabei die Hälfte des in dem Blutlaugensalze enthaltenen Cyans als Hydriumcyanür und in dem Kolben hinterbleibt neben dem entstandenen Kaliumsulfat eine weisse von verdünnter Schwefelsäure nicht weiter zerlegbare Verbindung der Formel: $K_2 Fe_2, Fe_2 Cy_6$. Der Process lässt sich daher durch folgendes Schema geben: $2 K_4 Fe_2 Cy_6$ u. $3 H_2 S O_4$ geb. $3 K_2 S O_4$ u. $K_2 Fe_2, Fe_2 Cy_6$ u. $6 H Cy$. In dem Kolben Fig. 168 vermengt man 10 Gwthe. gepulvertes Blutlaugensalz

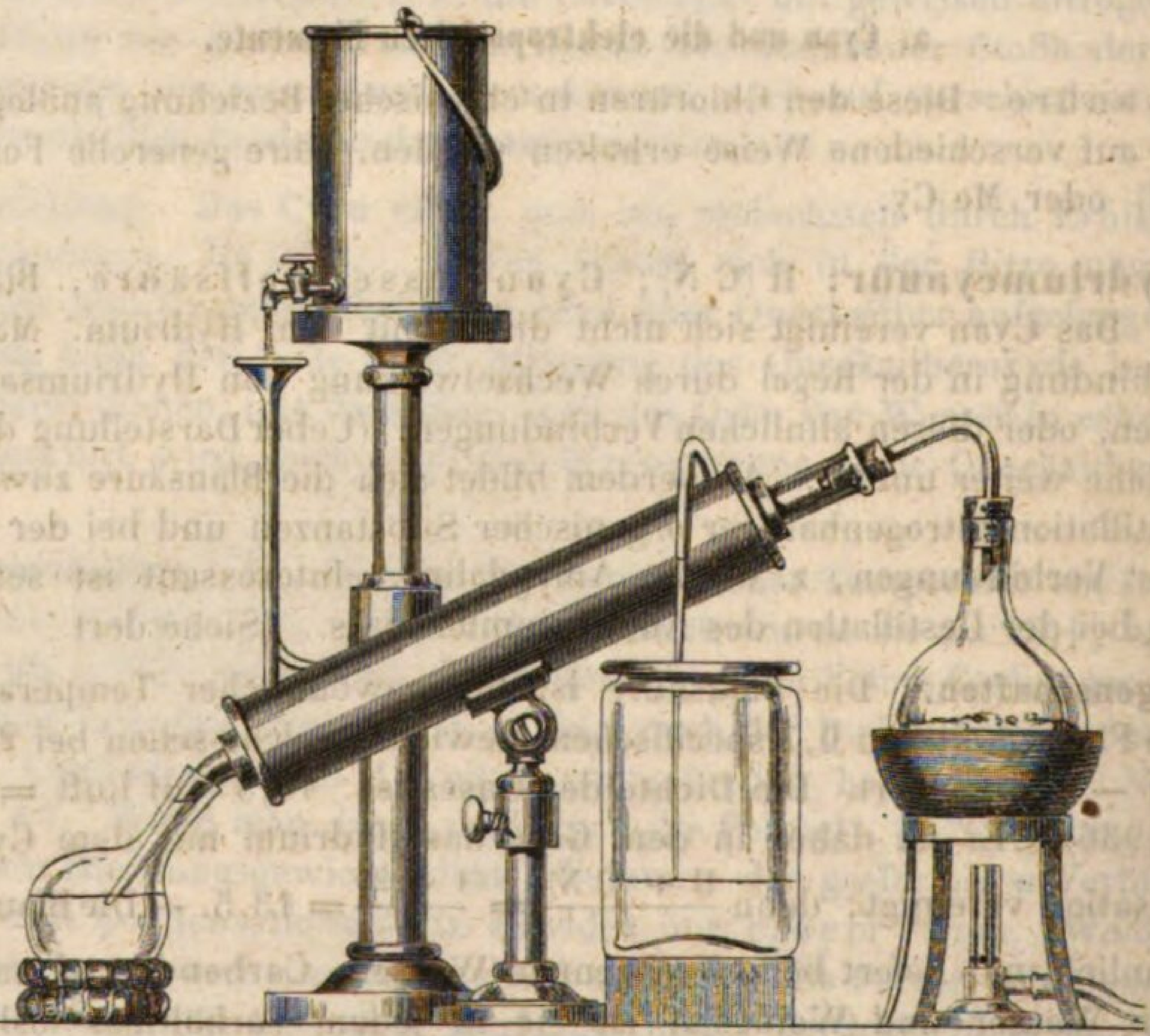


Fig. 168.

mit einer kalten Mischung von 7 Gwthn. englischer Schwefelsäure und 14 Gwthn. Wasser. Die Spitze des Liebig'schen Kühlers* reicht gerade bis unter das Niveau des in der Vorlage vorgeschlagenen Wassers; so dass die Absorption der überdestillirenden Blausäure so viel als möglich schon in dem

* Durch den Trichter des Kühlers lässt man stets kaltes Wasser nachfliessen, so dass das erwärmte Wasser aus dem oberen Theile des Kühlers durch die umgebogene Röhre ununterbrochen abfliesst.

Kühlrohre stattfindet. Man bringt die Beschickung im Kolben zu ruhigem Kochen, und unterhält dasselbe so lange, als sich noch im Schnabel des Kühlers ölige Tropfen von condensirter Blausäure zeigen.

b) der wasserfreien Blausäure. Zur Darstellung der wasserfreien Blausäure wendet man dieselben Materialien und in demselben Verhältniss an, wie zur Darstellung der wasserhaltigen, nur erleidet der Apparat eine Abänderung. Aus dem Destillirkolben Fig. 169 gelangt die Blausäure in eine

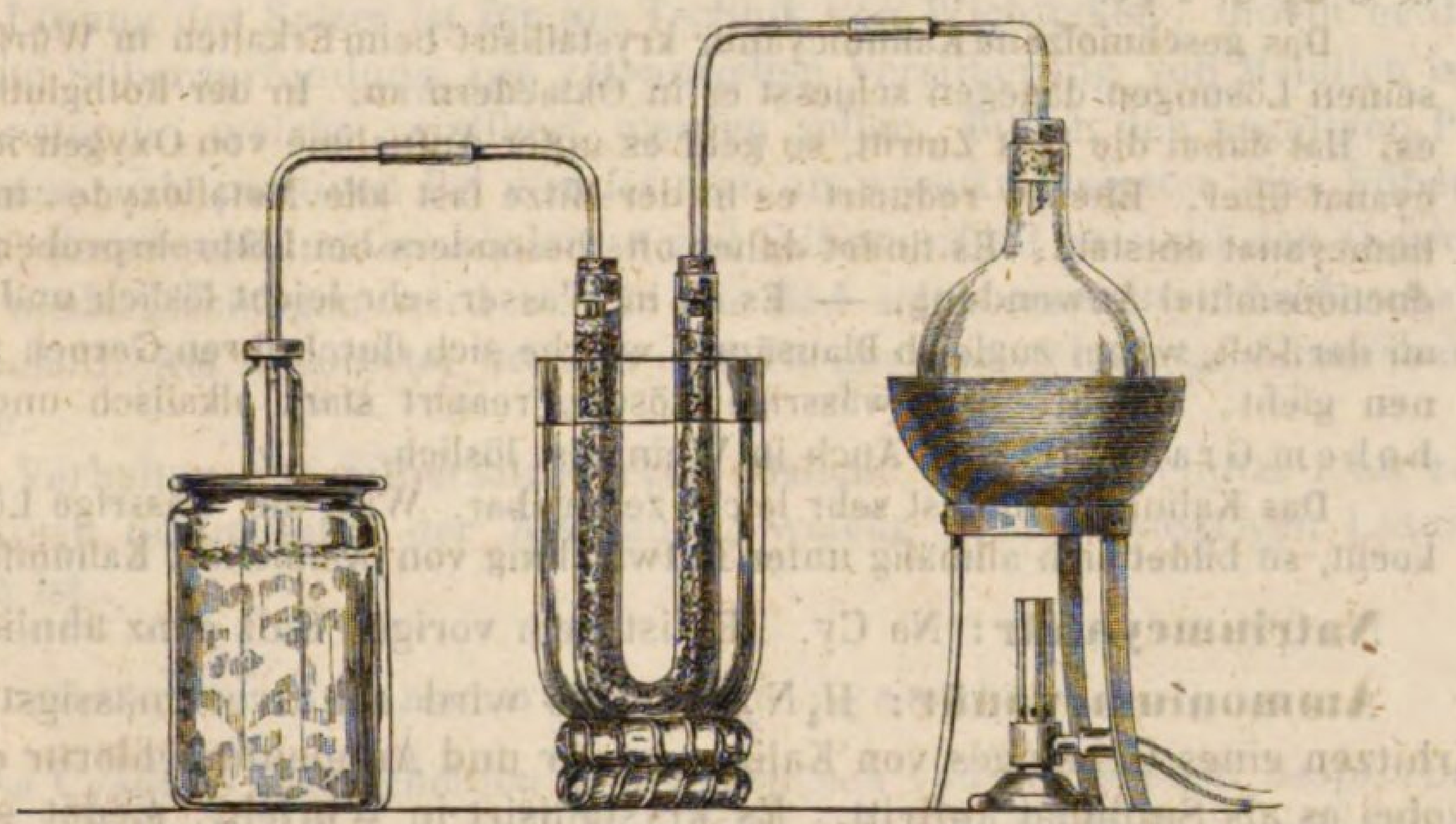


Fig. 169.

geräumige mit Chlorcalcium gefüllte U förmige Glasröhre, welche durch warmes Wasser bis zu 30° bis 40° erwärmt ist. Hier wird durch das Chlorcalcium der aus dem Kolben mit übergehende Wasserdampf zurückgehalten, während die gasförmige entwässerte Blausäure in dem mit einer guten Kältemischung umgebenen, als Vorlage dienenden Cylinder condensirt wird. — Die Darstellung von wasserfreier Blausäure darf nur unter einem sehr gut ziehenden Rauchfang vorgenommen werden, und stets ist dabei die grösste Vorsicht nothwendig, da die Darstellung unter allen Umständen eine lebensgefährliche Operation bleibt. Auch ist auf vollkommenen Schluss aller Korke besondere Sorgfalt zu verwenden, indem die Blausäure das Geruchsorgan bald so abstumpft, dass ihre Gegenwart in der Luft bald nicht mehr wahrgenommen wird, und dadurch leicht Unfälle entstehen können.

Kaliumcyanür: K (C N); Cyankalium: K Cy. Entsteht, wie oben schon erwähnt, durch directe Vereinigung von Kalium und Cyan. Dargestellt wird es fast immer durch Erhitzen von entwässertem Blutlaugensalz: $K_4 Fe_2 Cy_6$ in gusseisernen Gefässen. Das Blutlaugensalz zersetzt sich durch Glühen in Kaliumcyanür und Eisencarbür. Von letzterem, welches sich zu Boden setzt, kann das geschmolzene Kaliumcyanür abgegossen werden. Oder man behandelt die zerkleinerte Schmelze mit kochendem Weingeist, aus welchem nach dem Filtriren beim Erkalten das Salz auskrystallisirt. — Sehr rein erhält man es auch, indem man in eine weingeistige Kalilösung Blausäuredampf leitet.

Eine grössere Ausbeute von Kaliumcyanür aus dem Blutlaugensalz, aber die Substanz gemengt mit Kaliumcyanat, erhält man, wenn man 8 Gwthe. wohl entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Gwthn. trockenem Kaliumcarbonat mengt, und in einem eisernen Tiegel bei schwacher Glühhitze schmilzt. Das Cyan, welches ohne Anwendung von Kaliumcarbonat das Eisencarbür liefert, giebt bei Anwendung desselben zur Entstehung von Kaliumcyanür und Kaliumcyanat Veranlassung. Das Eisen wird in metallischem Zustand abgeschieden. Den Process veranschaulicht folgendes Schema: $K_4 Fe_2 Cy_6$ u. $K_2 C O_3$ geben 5 K Cy u. K Cy O u. $C O_2$ u. 2 Fe.

Das geschmolzene Kaliumcyanür krystallisirt beim Erkalten in Würfeln. Aus seinen Lösungen dagegen schiesst es in Oktaëdern an. In der Rothgluth schmilzt es. Hat dabei die Luft Zutritt, so geht es unter Aufnahme von Oxygen in Kaliumcyanat über. Ebenso reducirt es in der Hitze fast alle Metalloxyde, indem Kaliumcyanat entsteht. Es findet daher oft, besonders bei Löthrohrproben, als Reductionsmittel Anwendung. — Es ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesst an der Luft, wobei zugleich Blausäure, welche sich durch ihren Geruch zu erkennen giebt, auftritt. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und i s t i n h o h e m G r a d e g i f t i g. Auch in Weingeist löslich.

Das Kaliumcyanür ist sehr leicht zersetzbar. Wird die wässrige Lösung gekocht, so bildet sich allmälig unter Entwicklung von Ammoniak Kaliumformiat.

Natriumcyanür: Na Cy. Es ist dem vorigen Salz ganz ähnlich.

Ammoniumcyanür: $H_4 N$, Cy. Es wird am zweckmässigsten durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumcyanür und Ammoniumchlorür erhalten; wobei es als Sublimat auftritt. Es krystallisirt in Würfeln, siedet schon bei 36^0 und ist höchst giftig.

Ferrocyanür: Fe Cy. Versetzt man die Lösung eines Ferrosalzes mit Kaliumcyanür, so entsteht ein weisser amorpher Niederschlag, welcher als dieses Salz zu betrachten ist. An der Luft färbt es sich sehr bald blau. Mit Kaliumcyanür liefert es das weiter unten zu besprechende Kaliumferrocyanür: $K_4 Fe_2 Cy_6$, in welchem das Eisen nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien erkannt werden kann.

F e r r i d c y a n ü r: Fe' Cy ist für sich noch nicht bekannt.

Nickelcyanür: Ni Cy. Wird die Lösung eines Nickelsalzes mit Kaliumcyanür versetzt, so entsteht ein apfelgrüner Niederschlag von Nickelcyanür. Fügt man zu diesem einen Ueberschuss von Kaliumcyanür, so entsteht ein leicht lösliches Doppelcyanür. Beim Abdampfen der Lösung können orangegelbe Krystalle erhalten werden, deren Zusammensetzung durch die Formel: K Cy Ni Cy + $\frac{1}{2}$ $H_2 O$ ausgedrückt ist. Die Verbindung ist giftig und wird durch verdünnte Hydriumsalze unter Entwicklung von Hydriumcyanür und Ausscheidung von unlöslichem Nickelcyanür zersetzt. Sie unterscheidet sich also wesentlich von dem Kalium-Eisendoppelcyanür.

Hydrargidcyanür: Hg Cy; C y a n q u e c k s i l b e r. Wird gelbes Hydrargidoxür mit wässriger Blausäure behandelt, so entsteht dieses Cyanür, welches aus der wässrigen Lösung beim Concentriren in farblosen quadratischen Säulen anschiesst. Beim Erhitzen spaltet es sich in Cyan und Quecksilber unter Entstehung von etwas Paracyan. Es ist in hohem Grade giftig.

Silbercyanür: Ag Cy. Es entsteht als ein weisser käsiger Niederschlag, wenn die Lösung eines Silbersalzes mit der Lösung eines Cyanürs versetzt wird. In Wasser ganz unlöslich. Beim Erhitzen entsteht Cyan, und es hinterbleibt neben metallischem Silber Paracyansilber: Ag $(C_6 N_6)$.

Kalium-Silbercyanür: K Cy + Ag Cy oder K Ag, (Cy_2); es entsteht durch Behandeln von Silbercyanür mit einer Lösung von Kaliumcyanür: Aus der wässrigen Lösung wird das Salz beim Concentriren in regulären Octaëdern erhalten.

Die Lösung des Salzes ist für die Technik von Wichtigkeit, indem es die geeignetste Silberverbindung zur galvanischen Versilberung von Metallen ist. Die Gegenstände, welche versilbert werden sollen, bilden den negativen Pol des Stromes. Als positiven Pol wendet man am zweckmässigsten eine Silberplatte an, damit sich immer wieder so viel Silber auflöst, als auf den Gegenständen niedergeschlagen wird und so das Bad seine ursprüngliche Beschaffenheit behält. Als Rheomotor benutzt man am geeignetsten einige *Daniell*'sche Elemente.

Das Verhalten der Silbersalze gegen lösliche Cyanüre benutzt man zur quantitativen Bestimmung der Blausäure, welche in der wässrigen Lösung enthalten ist.

Sogenannte Doppelcyanüre.

Diese Cyanüre unterscheiden sich wesentlich von den soeben besprochenen Doppelcyanüren, indem ihre wässrige Lösung durch Hydriumsalze nicht verändert wird, und nicht giftig wirkt.

Kaliumferrocyanür: $K_4 Fe_2 Cy_6 + 3 H_2 O$; Ferrocyankalium, gelbes blausaures Kali, Blutlaugensalz: $[2 KCy + FeCy + 3 HO]$. Es bildet sich durch Vermischen einer blausäurehaltigen Cyankaliumlösung mit der Lösung eines Ferrosalzes. Ausserdem entsteht es durch Schmelzen von nitrogenhaltiger Kohle mit Kali und Eisen. — Das Kaliumferrocyanür wird fabrikmässig in grosser Menge dargestellt. Die Materialien sind Horn, Wolle, Lederabfälle eingedampftes Blut etc. oder die daraus gewonnene Kohle, Pottasche und fein zertheiltes Eisen. Die Schmelzoperation wird in dickwandigen gusseisernen Schalen ausgeführt, welche zum Theil selbst das nothwendige Eisen liefern. Die Pottasche wird zuerst für sich bis zum Schmelzen erhitzt und darauf die nitrogenhaltigen Stoffe und das Eisen eingetragen. Es bildet sich zunächst Kaliumcyanür und Eisensulfür. (Der Schwefel dieses Sulfürs stammt theils aus den organischen Stoffen, theils aus den der rohen Pottasche beigemengten Sulfaten). Beim Auflösen der geschmolzenen Masse setzt sich ein Theil des Kaliumcyanürs mit dem Eisensulfür in Ferrocyanür und Kaliumsulfür um, und das erstere liefert dann mit dem übrigen Kaliumcyanür das Kaliumferrocyanür.

Aus der concentrirten wässrigen Lösung schiesst das Salz mit 3 Mgtn. Wasser in gelben abgestumpften Quadratoctaëdern an. Die Krystalle sind sehr weich und etwas biegsam. Das Salz löst sich in 4 Gwth. Wasser von

gewöhnlicher Temperatur und in 2 Gwth. Wasser von 100°. Schon bei gelindem Erwärmen geben die Krystalle ihr Krystallwasser ab. Beim stärkern Erhitzen wird es unter Bildung von Kaliumcyanür und Eisencarbür zersetzt.

Das Kaliumferrocyanür ist ein wichtiges Reagens, da es mit den meisten Lösungen der Salze der Schwermetalle unlösliche, charakteristisch gefärbte Niederschläge erzeugt. Besonders wichtig ist die mit Ferridsalzen entstehende blaue Farbe, das sogenannte Berlinerblau. Die Verwendung dieser Farbe bedingt hauptsächlich die fabrikmässige Gewinnung des Blutlaugensalzes.*

Das Natrium- und Ammoniumferrocyanür ist dem Kaliumferrocyanür ganz ähnlich.

Wird die Lösung eines Zinksalzes mit einer Lösung von Kaliumferrocyanür versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher neben 3 Mgtn. Zink noch 1 Mgt. Kalium enthält. Seine Formel ist: $K\, Zn_3, Fe_2 Cy_6 + 3 H_2 O$.

Versetzt man die Lösung eines Kupfersalzes mit Kaliumferrocyanür, so entsteht ein brauner Niederschlag der Formel: $Cu_4, Fe_2 Cy_6 + 4\frac{1}{2} H_2 O$ (?). Wird dagegen die Lösung des Kaliumferrocyanürs mit dem Kupfersalz versetzt, so hat der Niederschlag folgende Zusammensetzung: $K_2 Cu_2, Fe_2 Cy_6 + 2 H_2 O$.

Wird die Lösung eines Ferrosalzes mit Kaliumferrocyanür versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag; die Formel $Fe_4, Fe_2 Cy_6$ möchte ihm am besten entsprechen. An der Luft nimmt er sogleich eine blaue Farbe an.

Ferridferrocyanür: $Fe'_4, Fe_2 Cy_6 + 6 H_2 O$, gewöhnlich Berliner- oder Pariserblau genannt: [$3\, Fe Cy + 2\, Fe_2 Cy_3$]. Diese Verbindung entseht, wenn die Lösung eines Ferridsalzes (Eisenoxydsalzes) mit Kaliumferrocyanür versetzt wird. Das Ferridferrocyanür ist ein blauer amorpher Körper, in Wasser unlöslich und in verdünnten Säuren unveränderlich. Mit Oxalsäure liefert es jedoch eine blaue Flüssigkeit, welche als Dinte Anwendung findet. Mit Kalk oder Kaliumcarbonat liefert es unter Abscheidung von Ferridhydrat wieder Kaliumferrocyanür. Wenn man das Berlinerblau bei Luftzutritt erhitzt, so entzündet es sich und verglimmt mit Hinterlassung von Eisenoxyd.

Das Berlinerblau findet als blaue Farbe Anwendung, ebenso verdanken viele blaue Stoffe diesem Cyanür ihre Farbe.

Hydriumferrocyanür: $H_4, Fe_2 Cy_6$. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Kaliumferrocyanür mit einer concentrirten Lösung von Hydriumchlorür, so erhält man kleine farblose durchsichtige Krystalle, welchen obige Zusammensetzung entspricht. Die Verbindung wird gewöhnlich Ferrocyanwasserstoffsäure genannt und durch die Binärformel: [$2\, H Cy + Fe Cy$] bezeichnet.

Viele Forscher nehmen nach dem Vorgange von *Liebig* in den Ferrocyanüren ein eigenthümliches eisenhaltiges Radical der Formel: $Fe\, Cy_3$ an, bezeichnen dasselbe der Kürze wegen durch: Cfy, und nennen es Ferrocyan.

*) In neuerer Zeit ist man dazu gelangt, das Nitrogen der Atmosphäre an der Blutlaugensalzbildung theilnehmen zu lassen; indem man über ein inniges bis zum Weissglühen erhitztes Gemenge von Pottasche und Kohle atmosphärische Luft leitet, und dann das sich bildende Cyankalium auf Blutlaugensalz verarbeitet.

Die bisher erwähnten Verbindungen erhalten danach folgende Formeln: Ferrocyankalium: $[Cfy + 2K + 3HO]$; Ferrocyanammonium: $[Cfy + 2(H_4N)]$; Ferrocyanzinkkalium: $[3(Cfy + 2Zn) + (Cfy + 2K)]$; Ferrocyankupfer: $[Cfy + 2Cu]$ und Ferrocyankupferkalium: $[Cfy + K\,Cu]$; Berlinerblau: $[3\,Cfy + 4\,Fe]$; Ferrocyanwasserstoff: $[Cfy + 2H]$.

Wir betrachten dagegen diese Verbindungen als den Oxygensalzen analog zusammengesetzt, in welchen dem Eisen die Function des intermediären Gliedes zukommt, und in welchen 1 Mgt. Oxygen durch je 2 Mgte. Cyan vertreten ist; ähnlich wie diess bei den Silicofluoriden Me_2SiF_6 der Fall ist. Dass wir in der Formel 4 Mgte. Metall setzen, dafür ist, ausser dem Krystallwassergehalt des Kaliumferrocyanürs, das Kalium-Zinkferrocyanür: $K\,Zn_3Fe_2Cy_6$ bestimmend. Wir hätten es demnach hier mit einem tetrodigen Salze zu thun.*

Ferridcyanüre: $Me_3Fe_2Cy_6$. Als Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Cyanüre dient das

Kaliumferrocyanid: $K_3Fe_2Cy_6$ oder $[3\,K\,Cy + Fe_2Cy_3]$: gewöhnlich Ferridcyankalium: $[2\,Cfy + 3K]$, oder rothes Blutlaugensalz genannt. Es wird dargestellt, indem man in eine Lösung von gewöhnlichem gelben Blutlaugensalz so lange Chlorgas leitet, bis eine herausgenommene Probe Ferridsalz nicht mehr blau färbt. Nach dem Concentriren der Lösung schiessen durchsichtige rubinrothe Krystalle des monoklinometrischen Systems an. Die Krystalle enthalten auf 3 Mgte. Kalium 2 Mgte. Eisen und 6 Mgte. Cyan; ihre Zusammensetzung könnte daher durch die Formel: $K_3Fe_2Cy_6$ ausgedrückt werden und ihre Entstehung aus Kaliumferrocyanid ergäbe sich dann aus dem Schema: $K_4Fe_2Cy_6$ u. Cl giebt $K_3Fe_2Cy_6$ u. K Cl. —

Das Kaliumferrocyanid ist in ungefähr 4 Gwthn. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in viel weniger siedendem Wasser löslich. Mit den meisten Metallsalzlösungen giebt es Niederschläge von charakteristischer Farbe, daher es in den Laboratorien neben dem Kaliumferrocyanid als Reagens Anwendung findet.

Die Lösung des Kaliumferrocyanids ist bei Gegenwart von Kaliumhydrat ein gutes Oxydationsmittel. Es oxydirt Iodüre und Sulfüre; Bleioxür verwandelt es z. B. unter Bildung von Kaliumferrocyanür in Bleimonoxyd: $2\,K_3Fe_2Cy_6$ u. 2 K H, O u. Pb_2O geb. H_2O u. $2\,K_4Fe_2Cy_6$ u. 2 Pb O.

Natriumferrocyanid: $Na_3Fe_2Cy_6 + H_2O$; rubinrothe Prismen, die an der Luft zerfliessen.

Kalium-Bariumferrocyanid: $K\,B_2, Fe_2Cy_6 + 3\,H_2O$.

Calciumferrocyanid: $Ca_3F_2Cy_6 + 5\,H_2O$.

Ferroferrocyanid: $Fe_3, Fe_2Cy_6 + x\,H_2O$.

Eisencyanürcyanid: $[3\,Fe\,Cy + Fe_2Cy_3]$: Turnbull's Blau. Entsteht als dunkelblauer Niederschlag durch Versetzen eines Ferrosalzes mit Kaliumferrocyanid.

Mit Ferridsalzen giebt das Kaliumferrocyanid keinen Niederschlag, son-

* $2\,Me_2O$ u. P_2O gäbe $Me_4P_2O_3$.
$2\,Me_2(Cy_2)$ u. $Fe_2(Cy_2)$ gäbe $Me_4Fe_2(Cy_2)_3$.

dern die Flüssigkeit nimmt nur eine dunklere Färbung an. In der Lösung kann vielleicht ein lösliches Ferridferrocyanid angenommen werden: $K_3Fe_2Cy_6$ u. 3 Fe′Cl könnte geben 3 K Cl u. Fe'_3, F_2Cy_6 oder Fe'_6Cy_6 oder 6 Fe′Cy.

Hydriumferrocyanid: H_3, Fe_2 Cy_6; Ferridcyanwasserstoffsäure. [2 *Cfy* + 3 *H*.] Die Verbindung erhält man, wenn man das schwerlösliche Bleiferrocyanid mit Hydriumsulfat behandelt. Aus der vom unlöslichen Bleisulfat getrennten Flüssigkeit schiesst dieses Cyanid in bräunlichen Nadeln an. —

Bei der Annahme des eisenhaltigen Radicals Ferrocyan: Cfy = Fe Cy_3 lässt sich für die besprochenen Ferrocyanide die generelle Formel: 2 C*f*y + 3 Me aufstellen, so dass die hiehergehörigen Verbindungen folgende Formeln erhielten: Ferridcyankalium: [2 *Cfy* + 3 *K*]; Ferridcyannatrium: [2 *Cfy* + 3 *Na* + 2 *H O*]; Ferridcyankaliumbarium: 2 [*Cfy* + *K* Ba_2 + 6 *H O*]; Ferridcyaneisen: [2 *Cfy* + 3 *Fe*]; Ferridcyanwasserstoff: [2 *Cfy* + 3 *H*].

Kaliumkobaltocyanid: K_3 Co_2 Cy_6; Kobaltidcyankalium: [Cy_5Co_2 + 3 *K*]. Wird frisch gefälltes Kobalthydrat mit einer wässrigen Lösung von Kaliumcyanür behandelt, so entsteht unter Abscheidung von Hydrium die wässrige Lösung dieser Verbindung, welche dann beim Concentriren in blassgelben durchsichtigen Krystallen anschiesst. Die Reaction veranschaulicht folgendes Schema:

2 CoH O u. 6 K Cy u. H_2O geb. $K_3Co_2Cy_6$ u. 3 K H, O u. H.

Das Kobalt hat in dieser Verbindung dieselbe Function wie das Eisen in den Ferrocyaniden, es lässt sich daher auch nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen. —

Gegen die Metallsalze verhält sich das Kaliumkobaltocyanid ganz ähnlich wie das Kaliumferrocyanid. Mit concentrirten Hydriumsalzen liefert es das Hydriumkobaltocyanid, welches wie das analoge Hydriumferrocyanid in Wasser löslich. —

(Wird Nickelhydrat mit Kaliumcyanür behandelt, so entsteht nicht das analoge Kaliumnickelcyanür, sondern es bildet sich ein Kalium-Nickelcyanür: K Cy, Ni Cy, aus welchem durch verdünnte Säuren unlösliches Nickelcyanür abgeschieden wird. Man benutzt dieses Verhalten zur genauern Trennung des Nickels vom Kobalt.)

Nitroferrocyanide: Nitroprusside. Leitet man in eine wässrige Lösung von Hydriumferrocyanid Nitrogenmonoxyd, so wird dieses von der Flüssigkeit absorbirt und zwar unter Bildung von Hydriumcyanür und einer andern Verbindung, welche auf 2 Mgte. Hydrium 2 Mgte. Eisen, 5 Mgte. Cyan und 1 Mgt. Nitrogenmonoxyd enthält. Man nimmt an, dass in dieser Verbindung das Nitrogenmonoxyd die Function von 1 Mgt. Cyan übernommen hat und nennt die Verbindung daher Nitroferridcyanwasserstoffsäure; ihre Formel wäre: [2 *H* + Fe_2 (Cy_5(*N O*))].

Wir könnten die Verbindung in Uebereinstimmung mit dem Obigen Hydriumnitroferrocyanid nennen und ihr die Formel; H_2, Fe_2 (Cy_5(N O)) beilegen. Mit den Oxüren bildet es die entsprechenden Salze, welche im Allgemeinen stark gefärbt sind. Sie entstehen ausser auf die soeben bespro-

chene Weise auch bei der Einwirkung von Hydriumnitrat auf die entsprechenden Ferrocyanüre und -cyanide. Wir werden hier nur auf das wichtigste derselben, das Natriumsalz, etwas näher eingehen. —

Natriumnitroferrocyanid: Nitroprussidnatrium: Na_2, Fe_2 $(Cy_5\ (N\ O)) + 2\ H_2O$. Um diese Verbindung darzustellen, wird Blutlaugensalz so lange mit mässig verdünnter Salpetersäure gekocht, bis eine herausgenommene Probe Ferrosalze nicht mehr blau färbt. Die so erhaltene Lösung wird zunächst concentrirt, wodurch Salpeter auskrystallisirt, zur Mutterlauge so viel Natriumcarbonat zugefügt bis diese nicht mehr sauer reagirt, und diese dann zur Krystallisation gebracht.

Die Verbindung kann auf diese Weise in schönen rubinrothen luftbeständigen Krystallen erhalten werden. Die wässrige Lösung entwickelt am Sonnenlicht Nitrogenmonoxyd unter gleichzeitiger Ausscheidung von Berlinerblau. —

Die Lösung des Natriumnitroferrocyanids giebt mit Lösungen der Sulfhydrate eine Purpurfarbe. (Empfindliches Reagens auf Sulfüre).

Platinocyanüre.

Sie werden erhalten durch Einwirkung gewisser Cyanüre auf Platin und sind besonders durch Dichroismus ausgezeichnet.

Kaliumplatinocyanür: $K_2\,Pt_2\,Cy_4 + 3\ H_2O$. Entsteht durch Behandeln von Platinschwamm mit schmelzendem Kaliumcyanür. Das Salz krystallisirt in langen rhombischen Säulen. Bei durchfallendem und quer auf die Säulenaxe fallendem Lichte von blassgelber Farbe, in der Richtung der Säulenaxe das Licht lebhaft himmelblau reflectirend.

Magniumplatinocyanür: Mg_2, $Pt_2\ Cy_4 + 7\ H_2O$. Wird durch Umsetzung von Magniumsulfat mit der nächsten Verbindung erhalten. Es krystallisirt in quadratischen Prismen und bietet das prachtvollste Farbenspiel dar. In durchfallendem Licht sind die Krystalle lebhaft karminroth, im reflectirtem Licht grün und blau metallisch glänzend.

Bariumplatinocyanür: $Ba_6\ Pt_5\ Cy_{11}$ (?). Durch Kochen des Kupferplatinocyanürs mit Kaliumhydratlösung zu erhalten. Rhombische gelbe Prismen, welche das Licht blau und zeisiggrün reflectiren.

Kupferplatinocyanür: entsteht als lichtgrüner Niederschlag beim Vermischen der entsprechenden Kaliumsalzlösung mit Kupfersulfat.

Hydriumplatinocyanür: H_2, $Pt_2\,Cy_4$; entsteht durch Behandeln des vorigen in Wasser vertheilten Salzes mit Hydriumsulfür. Sternförmig gruppirte Nadeln von braunschwarzer Farbe.

Gold und Cyan.

Wird eine Lösung von Goldchlorid mit Kaliumcyanür versetzt, so schiessen nach dem Concentriren Krystalle der Formel K, Au Cy_4 an. Aus dieser Verbindung lassen sich durch Hydriumsalze tafelförmige Krystalle erhalten, welchen die Formel H, Au Cy_4 entsprechen möchte.

Die Lösung des Kaliumgoldcyanids findet als Vergoldungflüssigkeit eine wichtige Anwendung. Eine passende Lösung erhält man aus 10 Gwthn. Cyankalium, 1 Gwth. Goldchlorid und 100 Gwthe. destill. Wasser. Den zu vergoldenden Gegenstand benützt man als negativen Pol. Als positiven Pol wendet man am besten ein Goldblech an, da dann die Flüssigkeit immer von Neuem wieder zu gebrauchen ist. —

b. Cyan und die elektronegativen Elemente.

Chlorcyan: $(CN) Cl$ oder: $Cy Cl$. Leitet man Chlor im Dunkeln über Cyanquecksilber, so bildet sich Chlorquecksilber und Chlorcyan, welches als farbloses Gas entweicht. — Bei — 15° geht es in den flüssigen Zustand über, und bei — 18° in den starren. Die Dichte des Gases ist 30,7. Es ist also in der Verbindung 1 Vol. Chlorgas mit 1 Vol. Cyangas ohne Condensation vereinigt. — Es hat einen stechenden Geruch und ist höchst giftig.

Starres Chlorcyan: $(CN)_3 Cl_3$ oder: $Cy_3 Cl_3$. Bewahrt man das durch Kälte condensirte Chlorcyan in zugeschmolzenen Röhren auf, so wird es nach und nach starr. Dieser Körper schmilzt erst bei 140° und kocht bei 190°. Die Dichte des Gases ist 92,2 also die dreifache der vorigen Verbindung.

Flüssiges Chlorcyan: $(CN)_2 Cl_2$ oder: $Cy_2 Cl_2$. Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von Chlor in wässrige Blausäure.

Cyanoxyd: $(CN)_2 O$ oder: $Cy_2 O$, Cyansäureanhydrid: [*Cy O*]. Diese Verbindung ist im isolirten Zustand noch nicht bekannt.

Cyanate: Me, Cy O. Diese Salze sind nach ihrer Formel die Analoga der Chlorote: Me, Cl O oder der monodigen Phosphote: Me, P O.

Kaliumcyanat: K, (CN) O oder: K, Cy O; cyansaures Kali: [*K O*, *Cy O*]. Entsteht durch Erhitzen von Kaliumcyanür bei Luftzutritt. Zur Darstellung schmilzt man Cyankalium in einem eisernen Tiegel und trägt so lange Bleiglätte oder besser Mennige ein, bis sich Blasen zu entwickeln beginnen. Die Oxydation wird hier durch das Oxygen des Bleioxyds bewirkt. —

Das Salz krystallisirt in Blättchen oder Nadeln. Ist in Wasser leicht, in Weingeist schwieriger löslich. Wird es längere Zeit mit Wasser gekocht, so entsteht Kaliumcarbonat und Ammoniumcarbonat: 2 K (CN) O und 4 H_2O geb. K_2CO_3 u. $(H_4N)_2CO_3$.

Ammoniumcyanat: (H_4N), (CN) O; cyansaures Ammoniak: [$(H_4N) O$, *Cy O*]. Wird durch Umsetzung von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat erhalten. Wird die Lösung des Salzes in der Hitze eingedampft, so erleidet sie eine höchst interessante Veränderung, indem man aus der Lösung nicht mehr das ursprüngliche Salz, sondern eine andere Verbindung, welche gewöhnlich Harnstoff genannt wird, herauskrystallisirt. Wir werden auf diesen Körper weiter unten zurückkommen. Hier nur so viel, dass dieser Stoff als Carbamid betrachtet wird, nach welcher Ansicht wir ihm die Formel $(H_2N)_2CO$ beilegen. (H_4N), (CN) O giebt $(H_2N)_2$ CO. —

Der Harnstoff schmilzt schon beim gelinden Erhitzen. Wird er etwas stärker erhitzt, so entweicht Ammoniak, und die Flüssigkeit geht nach und

nach in den starren Zustand über. Der so erhaltene Körper wird Cyanursäure genannt und gewöhnlich durch die Binärformel: [$Cy_3 O_3$ + 3 $H O$] bezeichnet. Nach unserer Auffassung nennen wir diese Verbindung:

Hydriumcyanurat: H_3, $(C N)_3 O_3$. Ihre Entstehung ergiebt sich aus folgendem Schema: 3 $(H_2 N)_2 C O$ geben 3 $H_3 N$ und $H_3 (C N)_3 O_3$. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Hydriumcyanurat in farblosen Krystallen mit 2 Mgtn. Wasser. Ihre Formel ist daher: $H_3 (C N)_3 O_3 + 2 H_2 O$. Das Krystallwasser entweicht schon bei 100°. Mit den Oxüren liefert sie Salze, die Cyanurate der generellen Formel: $Me_3 (C N)_3 O_3$; so z. B. $H_2 Ag, (C N)_3 O_3$; $H Ag_2 (C N)_3 O_3$, $Ag_3 (C N)_3 O_3$ und hierin liegt eben der Grund, weshalb die Cyanurate als triodige Salze betrachtet werden müssen. Nach der Binärtheorie wird daher das hypothetische Cyanursäureanhydrid als eine dreibasische Säure betrachtet.

Das Hydriumcyanurat: $H_3 (C N)_3 O_3$ ist mit dem Hydriumcyanat: $H, (C N) O$ isomer. Wird das Hydriumcyanurat in einer Retorte bis zum schwachen Glühen erhitzt, so erleidet es eine höchst interessante Umänderung, indem es in gasförmiges Hydriumcyanat übergeht. Leitet man diese Dämpfe in eine abgekühlte Vorlage, so sammelt sich in derselben das Hydriumcyanat als farblose Flüssigkeit an. Das

Hydriumcyanat: $H (C N) O$ ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, von stechendem Geruch. Auf die Haut gebracht erzeugt sie augenblicklich Blasen. Ueberlässt man das Salz sich selbst, so verwandelt es sich unter heftiger Erhitzung in einen weissen porzellanähnlichen Körper, Cyanelid genannt, welcher beim abermaligen Erhitzen wieder Hydriumcyanat liefert. — Mit Wasser liefert das Hydriumcyanat unter Erhitzung Ammonium-Hydriumcarbonat: $H (C N) O$ u. $2 H_2 O$ geben $(H_4 N) H, C O_3$.

Cyansulfid: $Cy_2 S$. Für sich noch nicht bekannt.

Sulfocyanate: $Me (C N) S$; Schwefelcyanmetalle, auch wohl Rhodanmetalle: [Me, $Cy S_2$] genannt. Diese Salze bilden sich durch directe Vereinigung von Cyanüren mit Schwefel, wie die Cyanate aus Cyanüren und Oxygen. — Sulfocyanate.

Kaliumsulfocyanat: $K (C N) S$. Entsteht durch directe Vereinigung von Kaliumcyanür und Schwefel in der Hitze. Man stellt es gewöhnlich durch Erhitzen eines Gemenges von 46 Gwthn. entwässertem Blutlaugensalz, 17 Gwthn. entwässertem Kaliumcarbonat und 32 Gwthn. Schwefel dar. Die Schmelze wird mit kochendem Weingeist ausgezogen, aus welchem dann das fragliche Salz in wasserhellen gestreiften Säulen auskrystallisirt. In Wasser sehr leicht löslich, an der Luft zerfliesslich. — Versetzt man eine Ferridsalzlösung von Kaliumsulfocyanat, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv blutrothe Farbe an. (Aeusserst empfindliches Reagens auf Ferridsalze).

Hydriumsulfocyanat: $H, (C N) S$ erhält man durch Wechselwirkung von Quecksilbercyanat und Hydriumsulfür. Farblose ölige Flüssigkeit, von stechendem Geruch, in Wasser leicht löslich. —

Die Sulfocyanate der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich.

In den Sulfocyanaten nehmen die meisten Forscher ein zusammengesetztes Radical, der Formel: $[C_2 N S_2]$ an und nennen es Rhodan. Die besprochenen Verbindungen werden demgemäss: Rhodankalium: $[K, C_2 N S_2]$ und Rhodanwasserstoffsäure: $[H, C_2 N S_2]$ genannt.

Die Hydrocarbüre und deren Verbindungen.

(Organische Chemie.)

Das Carbon und Hydrium vereinigen sich auf keine Weise direct mit einander; * auf indirectem Wege lassen sich jedoch verschiedene Verbindungen dieser Elemente erhalten. Leitet man z. B. ein Gemenge von Carbondisulfidgas und Hydriumsulfür oder Hydriumphosphür über metallisches Kupfer, welches in einer Röhre bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt ist, so entstehen neben Schwefelkupfer oder Phosphorkupfer und Ausscheidung von Carbon zwei Hydrocarbüre, deren Zusammensetzung am einfachsten durch die Formeln: $H_4 C$ und $H_2 C$ ausgedrückt werden könnte. Aus Gründen, welche jedoch erst im Folgenden näher besprochen werden können, müssen diese Formeln in $H, (H_3 C)$ und $H_4 C_2$ abgeändert werden. Das Carbür: $H (H_3 C)$ wird gewöhnlich Methylwasserstoff genannt, wir werden es Hydromethyl nennen; das zweite Carbür: $H_4 C_2$ wird Aethylen genannt. Das mit dem Hydrium in dem Hydromethyl verbundene Carbür: $H_3 C$ führt den Namen Methyl. Wir werden zunächst nur auf dieses näher eingehen, und seine Verbindung mit dem Hydrium, sowie das Aethylen erst später der Betrachtung unterziehen. —

A. Elektropositive monodige Radicale der Formel: $H_{2n+1} C_n$.

(Methylreihe.)

Methyl: $H_3 C$** oder: $[C_2 H_3]$.

Mgt: 15; Gasdichte: 15.

Dieses Hydriumcarbür wird erhalten, wenn Methyliodür: $(H_3 N) I$ mit metallischem Zink längere Zeit einer Temperatur von 150° ausgesetzt wird. Es bildet sich dabei Zinkiodür, Zinkmethyl und freies Methyl. Dieses letztere wird in der Röhre durch seinen eigenen Druck verdichtet. Beim Oeffnen der Röhre enweicht es als Gas und kann dann über Quecksilber aufgefangen werden. Ausserdem entsteht dasselbe auch bei der Elektrolyse einer concentrirten

* In neuester Zeit wurde von *Berthelot* ein Hydrocarbür dadurch auf synthetischem Wege erhalten, dass er Hydrium mit Carbon in Berührung brachte, welches die Pole einer starken *Volta*'schen Batterie bildete.

** In den Formeln der sogenannten organischen Verbindungen wird ganz allgemein der Kohlenstoff nach dem Wasserstoff geschrieben. In diesen Verbindungen kommt jedoch dem Kohlenstoff ohne Zweifel die elektronegative Function zu, und es ist durchaus kein Grund vorhanden, weshalb hier plötzlich von dem Uebereinkommen, das der elektronegative Bestandtheil der Verbindung stets rechts von dem elektropositiven stehen soll, abgewichen wird. Es wurde daher in der Entwicklung der Formeln in diesen Buche auch bei den Hydrocarbüren dem elektrischen Charakter der Elemente Rechnung getragen. Und es wird sich zeigen, dass, abgesehen von der Consequenz, die hierin liegt, durch diese Art der Bezeichnung noch andere wesentliche Vortheile erzielt werden.

wässrigen Lösung des weiter unten zu beschreibenden Kaliumacetats: K $((H_3C)\ C)\ O_2$.

Das Methyl ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farb- und geruchloses Gas; bei 15^0 noch nicht condensirbar. Die Dichte des Gases ist: 15 (auf Luft = 1 bezogen 1,038). Es sind daher in dem Gase die 3 Volume Hydrium mit dem 1 Volum Carbon auf 1 Volum condensirt.

Das Methyl hat in seinen Verbindungen stets die Function eines Elements und muss daher als ein Radical betrachtet werden. Es verhält sich ganz ähnlich wie das Hydrium, so dass ein Volum Methyl stets einem Volum Hydrium aequivalent ist. Hierin liegt der Grund, weshalb wir nicht die Formel des Methyls verdoppeln, um wie es die Regel verlangt, durch ein Mischungsgewicht 2 Volume des Gases zu repräsentiren, sondern ihm eine Formel beilegen, nach welcher, wie diess beim Hydrium, Chlor etc. der Fall ist, seine Dichte mit seinem Mischungsgewicht übereinstimmt.

Es mag hier einstweilen bemerkt werden, dass wir in der Folge auf mehrere ähnliche Radicale, aus Hydrocarbüren bestehend, stossen werden, die sämmtlich einem Volum Hydrium aequivalent sind und welchen ebenfalls eine Formel gegeben werden muss, nach welcher das Mischungsgewicht mit der Dichte übereinstimmt. Siehe Aethyl, Amyl etc.

Gegen Oxygen und Chlorgas (im Dunkeln) verhält sich das Methyl indifferent. An der Luft entzündet, verbrennt es mit schwach leuchtender Flamme zu Wasser und Carbondioxyd.

Das Methyl ist als Radical in mehreren in der Natur vorkommenden Verbindungen enthalten, so z. B. in dem Gaultheriaöl (Methylsalicylat).

a. Methyl und die elektronegativen Monode.

Methylfluorür: $(H_3C)F$. — $[C_2H_3F]$; farbloses Gas. Dichte: 17. Das Methyl ist mit dem Fluor, wie es die Regel verlangt, ohne Condensation vereinigt.

Methylchlorür: $(H_3C)\ Cl$; Chlormethyl, fälschlich auch salzsaures Methyl genannt: $[C_2H_3Cl]$. Es wird durch Erhitzen eines Gemenges von Natriumchlorür, Holzgeist (Methylhydrat): $(H_3C)\ H, O$ und Hydriumsulfat in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kolben dargestellt und über Wasser aufgefangen. 2 Na Cl u. H_2SO_4 u. 2 $(H_3C)\ H$, O geb. Na_2SO_4 u. 2 H_2O u. 2 $(H_3C)\ Cl$. — Das Methylchlorür ist ein farbloses Gas von ätherischem Geruch, bei -18^0 noch nicht condensirbar. Seine Dichte ist 25,25. Es ist also ein Volum Methylgas mit 1 Volum Chlorgas ohne Condensation verbunden. (Dasselbe Condensationsverhältniss wie in dem Hydriumchlorür). In Wasser ist das Gas wenig, in Weingeist in reichlicher Menge löslich.

Wird das Gas durch eine rothglühende Röhre geleitet, so bildet sich unter Abscheidung von etwas Kohle Hydriumchlorür und ein anderes gasförmiges Hydrocarbür, welchem wahrscheinlich die Formel: H_2C zukommt, und welches Methylen genannt wird. Dieses Gas könnte nach seiner Formel als Analogon des Hydriumoxürs betrachtet und Hydriumcarbür genannt werden. Das Methyl selbst liesse sich, wenn diesem Gas wirklich die Formel: H_2C zukommt, als eine Verbindung desselben mit dem Hydrium auffassen, Methylen.

so dass seine eigentliche Formel: H (H_2C) wäre. Es scheint überhaupt das Hydrocarbür: (H_2C), gleichgültig, ob es nur im isolirtem Zustand existirt oder ob es nur in Verbindungen als Radical angenommen wird, in den sogenannten organischen Stoffen eine ganz hervorragende Rolle zu spielen. Weiter unten, bei der Betrachtung des Aethyls und Amyls, werden wir hierauf zurückkommen.

Verhalten des Chlors zum Methylchlorür.

In zerstreutem Lichte wirkt das Chlor nicht auf das Methylchlorür ein; im directen Sonnenlicht dagegen entstehen unter Bildung von Hydriumchlorür Verbindungen, in welchen das Hydrium theilweise oder ganz durch Chlor vertreten ist: Wird ein Gemenge von Methylchlorür und Chlor entzündet, so verbrennt es mit rother Flamme unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Hydriumchlorür.

Monochlormethylchlorür: (H_2 Cl, C) Cl; einfach gechlortes Methylchlorür: [$C_2 H_2 Cl_2$]. Es ist das erste Product bei der Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür im Sonnenlichte und bildet eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche schon bei 30,5⁰ siedet. Die Dichte des Gases ist 84. Die Formel entspricht also wie es die Regel verlangt 2 Volumen.

Chloroform. **Dichlormethylchlorür:** (H Cl_2, C) Cl; zweifach gechlortes Methylchlorür: [C_2 H Cl_3]; gewöhnlich Chloroform oder Formylchlorid genannt. Es ist das zweite Product bei der Einwirkung von Chlor auf Methylchlorür. Ausserdem bildet sich dies Chlorür noch auf verschiedene andere Weisen; so bei der Einwirkung des Chlors auf das schon erwähnte Hydromethyl; bei der Destillation des Methylhydrats: (H_3C) H, O, des Aethylhydrats: (H_5C_2) H, O, des Kaliumacetats: K (H_3C_2) O_2, gewisser ätherischer Oele etc. mit Chlorkalk (Calciumchlorot). Am vortheilhaftesten erhält man es auf folgende Weise: Ein Gemenge von 4 Thn. Weingeist (Aethylhydrat), 3 Thn. Wasser und 1 Th. Chlorkalk wird in einer geräumigen Destillirblase der Destillation unterworfen. Das Destillat bildet zwei Schichten, die untere, das Chloroform, wird mit Wasser gewaschen und zur Entwässerung über Chlorcalcium rectificirt.

Das Chloroform ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von 1,48 specifischem Gewicht, hat einen süsslichen Geruch und stechenden, zuckerartigen Geschmack. Es siedet bei 61⁰. Die Dichte des Gases ist: 59,5. Die Formel entspricht also 2 Volumen des Gases. — Es ist in Wasser in sehr geringer Menge löslich und fällt in demselben zu Boden ohne es zu trüben. In Alkohol und Aether leicht löslich. Nur sehr schwer verbrennlich.

Das Chloroform ist in Betreff seiner physiologischen, anästhesirenden Wirkung von hohem Interesse und grosser Bedeutung, indem es eingeathmet einen Zustand von vollständiger Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervorbringt, in Folge dessen die grössten chirurgischen Operationen, ohne dass der Patient den geringsten Schmerz empfindet, ausgeführt werden können. Auch äusserlich angewandt wirkt es in vielen Fällen schmerzstillend. Es ist daher das Chloroform ein für die Medicin und Chirurgie ausserordentlich wichtiger Stoff.

Durch Chlorgas wird es im Sonnenlicht in Trichlormethylchlorür überge-

führt. Mit weingeistiger Kalilösung liefert es Kaliumchlorür und Kaliumformiat: ($H\,Cl_2\,C$) Cl u. 4 K H O geb. 3 K Cl u. 2 H_2O u. K (H C) O_2.

Trichlormethylchorür: (Cl_3 C) Cl; übergechlortes Methylchlorür: [C_2 Cl_4]. Kohlenstoffsuperchlorid. Diese Verbindung wurde unter dem Namen Carbontetrachlorid: C Cl_4 schon Seite 321 beschrieben. Sie ist das Endproduct bei der Einwirkung des Chlors auf Methylengas. Man erhält sie ausser nach der Seite 321 beschriebenen Methode am einfachsten durch Behandeln von Chloroform mit Chlorgas.

Methylbromür: (H_3 C) Br. Farblose Flüssigkeit, welche bei 13° siedet. Es wird dargestellt durch gleichzeitige Einwirkung von Brom und Phosphor auf Methylhydrat.

Methyliodür: (H_3 C) I. Farblose Flüssigkeit, welche bei 43,8° siedet. Beim Erhitzen mit Zink liefert es wie oben schon erwähnt: Methyl, Zinkmethyl und Zinkiodür. Wird wie das Bromür dargestellt.

Methylcyanür: (H_3 C) (C N) oder: (H_3 C) Cy; auch Acetonitril: [$C_4\,H_3\,N$] genannt. Wird durch Destillation eines Gemenges von Kaliumcyanür und Methyl-Kaliumsulfat: (H_3 C) K, S O_4 als farblose Flüssigkeit erhalten: K (C N) und (H_3 C) K S O_4 geb. K_2S O_4 u. (H_3C) (C N). Die Flüssigkeit siedet bei 77°. Gasdichte: 21,5. Also 1 Volum Cyangas mit 1 Volum Methylgas ohne Condensation vereinigt. — Mit siedender Kalilösung behandelt liefert das Methylcyanür Ammoniak und Kaliumacetat: (H_3 C) (C N) u. K H O u. H_2 O geben H_3 N u. K (H_3 C_2) O_2. Wir werden auf diese höchst interessante Reaction weiter unten zurückkommen.

b. Methyl und die elektronegativen Diode.

Mit Oxygen vereinigt sich das Methyl nicht direct. Bei der Einwirkung von Oxygen auf Methyl in der Hitze entsteht Wasser und Kohlensäure.

Methyloxür: (H_3 C)$_2$ O; Methyloxyd, Methyläther: [C_2 H_3 O]. Man erhält diese Verbindung als farbloses Gas durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Methylhydrat (Holzgeist) und 4 Thn. Schwefelsäure: 2 (H_3 C) H, O und H_2 S O_4 geb. H_2 S O_4 + H_2 O u. (H_3 C)$_2$ O. Es ist ein farbloses ätherartig riechendes Gas, welches sich bei −17° noch nicht verdichtet. Die Dichte des Gases ist: 23 (auf Luft = 1 bezogen 1,617). Die 2 Volume Methylgas sind mit dem einen Volum Oxygen auf 2 Volume condensirt. (Also dasselbe Condensationsverhältniss wie beim Wasser). An der Luft entzündet verbrennt es zu Wasser und Carbondioxyd. Wasser absorbirt von dem Gase bei 15° sein 37faches Volumen. In Weingeist ist es noch mehr löslich. Mit Schwefeltrioxyd liefert es Methylsulfat: (H_3 C)$_2$ O u. H_2 S O_4 geb. (H_3 C)$_2$ S O_4. —

Hydromethyloxür, Methylhydrat: (H_3 C) H, O; Methyloxydhydrat: Methylalkohol: [$C_2\,H_4\,O_2$ oder $C_2\,H_3\,O$, H O]; gewöhnlich Holzgeist genannt, weil die Verbindung bei der trocknen Destillation des Holzes auftritt. Die Verbindung kann durch Behandlung von Methylchlorür mittelst kochender Kalilauge erhalten werden: (H_3 C) Cl u. K H, O giebt K Cl u. (H_3 C) H, O.

(Da das Methylchlorür durch Synthese d. h. aus seinen Bestandtheilen dargestellt werden kann, so ist demnach auch das Methylhydrat und das daraus zu gewinnende Methyloxür durch Synthese darstellbar). — Dargestellt wird das Methylhydrat stets aus dem bei der trocknen Destillation des Holzes gewonnenen Holzessig, in welchem jedoch nur ungefähr 1 Procent der Verbindung enthalten ist.

Das Methylhydrat ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit von 0,807 specifischem Gewicht, von weingeistähnlichem Geruch und brennendem Geschmack. Bei 65° siedet es. Die Dichte des Gases ist: 16. (Das 1 Volum Methyl und 1 Volum Hydrium sind daher mit dem 1 Volum Oxygen auf 2 Volume condensirt, und die Formel entspricht, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases). Das Methylhydrat verbrennt mit wenig leuchtender Flamme. Mit Wasser, Weingeist und Aether ist es in jedem Verhältniss mischbar. Im concentrirten Zustand genossen wirkt es als Gift, im verdünnten berauschend. Mit Hydriumsulfat liefert es Hydromethylsulfat und Methylsulfat; mit Chlorkalk Dichlormethylchlorür: $(H\ Cl_2 C)\ Cl$.

Lässt man auf Methylhydrat Platinmohr einwirken, so entsteht durch die Einwirkung des auf denselben condensirten Oxygens Hydriumformiat und Wasser: $H\ (H\ (H_2 C))\ O$ u. $2\ O$ giebt $H_2 O$ u. $H\ (H\ C)\ O_2$. Mit Kaliumhydrat erhitzt liefert das Methylhydrat Kaliumformiat und Wasser: $H\ (H\ (H_2 C))\ O$ u. $K\ H\ O$ giebt $K,\ (H\ C)\ O_2$ u. $4\ H$.

Lässt man auf Methylhydrat Kalium einwirken, so entsteht

Kalium-Methyloxür: $K\ (H_3 C),\ O$ unter Entwicklung von Hydrium. (Die Reaction ist also der Einwirkung von Kalium auf Natriumhydrat ganz ähnlich:

$Na\ H\ O$ u. K giebt $Na\ K,\ O$ u. H.
$(H_3 C)\ H\ O$ u. K giebt $(H_3 C)\ K,\ O$ u. H.

Von folgenden Verbindungen mag ihre Formel genügen: $(H_2 Cl,\ C)_2\ O$; $(H\ Cl_2,\ C)_2 O$; $(Cl_3 C)_2 O$. Sie entstehen neben andern Producten durch die Einwirkung von Chlor auf Methylhydrat. —

Methylsulfür: $(H_3 C)_2 S$; man erhält es durch Einwirkung von Methylchlorür auf Kaliumsulfür. — Sehr bewegliche, äusserst unangenehm riechende Flüssigkeit, welche schon bei 41° siedet. Die Gasdichte ist: 31. Die 2 Volume Methyl sind daher mit dem 1 Volum Schwefel auf 2 Volume condensirt.

Methylsulfhydrat: $(H_3 C)\ H,\ S$; Methylmercaptan: $[C_2 H_4 S_2]$; wird durch Destillation der wässrigen Lösungen von Methyl-Calciumsulfat und Kaliumsulfhydrat erhalten: $(H_3 C)\ K,\ S\ O_4$ u. $K\ H,\ S$ geb. $K_2 S\ O_4$ u. $(H_3 C)\ H,\ O$. Farblose Flüssigkeit, welche schon bei 21° siedet und höchst widrig riecht. Mit Quecksilberoxür bildet es unter lebhafter Reaction eine weisse krystallinische Verbindung, Quecksilber-Methylsulfür: $(H_3 C)\ Hg,\ S$. (Daher der Name Mercaptan).

Das Verhalten des Methyls zum Selen und Tellur ist noch nicht näher untersucht.

c. Methyl und die elektronegativen Triode.

α. Mit Nitrogen.

Man ist im Stande in dem Trihydriumnitrür (Ammoniak): H_3N für das Hydrium Aequivalent für Aequivalent durch das elektropositive Radical Methyl zu substituiren. Es gehen daraus folgende Nitrüre hervor:

Methyl-Dihydriumnitrür: $(H_3C) H_2, N$; Methylamin:* $[C_2 H_5 N]$. Man erhält es als Gas durch Behandlung von Methylammoniumchlorür: $((H_3C) H_3, N) Cl$ mit einer Lösung von Kaliumhydrat: $((H_3C) H_3, N) Cl$ u. $K H O$ giebt $K Cl$ u. H_2O u. $(H_3C) H_2, N$; oder (am zweckmässigsten) durch Kochen von Methylcyanat mit wässrigem Kaliumhydrat: $(H_3C) (CN) O$ u. $2 K H, O$ geb. $K_2 C O_3$ u. $(H_3C) H_2, N$. — Das Methylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, brennbares Gas von ammoniakalischem Geruch. Seine Dichte ist 15,5. Das eine Volum Methyl und die zwei Volume Hydrium sind daher mit dem einen Volum Nitrogen auf 2 Volume condensirt. (Dasselbe Condensationsverhältniss wie beim Ammoniak.) Unter 0° verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit. Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur sein 1000faches Volum des Gases, und obgleich die Flüssigkeit stark riecht, so kann sie doch in jeder Beziehung als Methylammoniumhydrat: $((H_3C) H_3N) H, O$ betrachtet werden. — Mit den Hydriumsalzen vereinigt es sich direct zu Methylammoniumsalzen, welche in jeder Beziehung die Analoga der gewöhnlichen Ammoniumsalze sind: $(H_3C) H_2, N$ u. $H Cl$ giebt $((H_3C) H_3, N) Cl$; $2 (H_3C) H_2 N$ u. $H_2 S O_4$ giebt $((H_3, C) H_3, N)_2 S O_4$.

Das Methylammoniumchlorür entsteht auch, wenn man Methylhydrat bei 300° auf Ammoniumchlorür einwirken lässt: $(H_3C) H, O$ u. $(H_4N) Cl$ giebt H_2O u. $((H_3C) H_3, N) Cl$.

Dimethyl-Hydriumnitrür: $(H_3 C)_2 H, N$. Dimethylamin: $[C_4 H_7 N]$. Man erhält es durch Wechselwirkung von Dimethylammoniumchlorür und Kaliumhydrat; am zweckmässigsten durch trockne Destillation eines Gemenges von Calciumoxür und Ammonium-Acetylsulfit (saures schwefligsaures Aldehydammoniak): $(H_4N) (H_3 C_2) S O_3$ u. Ca_2O geben $Ca_2 S O_4$ u. $(H_3C)_2 H, N$. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, ammoniakalisch riechendes Gas, welches sich erst bei — 15° verdichtet. Mit Hydriumsalzen liefert es die Dimethylammoniumsalze.

Trimethylnitrür: $(H_3 C)_3 N$; Trimethylamin: $(C_6 H_9 N)$. Kann durch Behandlung von Trimethylammoniumiodür mit Kalilauge erhalten werden. Es findet sich in grosser Menge in der Häringslake (deren Geruch es bedingt), in den Blättern und Blüthen mehrerer Pflanzen, im Knochen- und Steinkohlentheeröl, im Harn etc. Die Häringslake ist das geeignetste Material zur Darstellung. — Es ist ein farbloses, nach Häringslake riechendes Gas. Mit

* Man nennt sämmtliche Nitrüre, welche durch Substitution des Hydriums durch elektropositive Radicale oder Elemente in dem Ammoniak erhalten werden Amine oder Amide. Daher auch der Name Natriumamid: $H_3 N$ u. Na giebt $H_2 Na, N$ u. H. Vergleiche Seite 357.

Hydriumsalzen liefert es die Trimethylammoniumsalze. Das Trimethylammoniumiodür entsteht auch durch directe Vereinigung von Dimethylamin und Methyliodür: $(H_3C)_2H$, N u. (H_3C) I giebt $((H_3C)_3H$, N) I.

Tetramethylammoniumiodür: $((H_3C)_4N)$ I; oder: $[(C_2H_3)_4N, I]$. Man erhält diese Verbindung neben Ammoniumiodür, wenn man in höherer Temperatur auf Ammoniak einen Ueberschuss von Methyliodür einwirken lässt: 4 H_3N u. 4 (H_3C) I geb. 3 (H_4N) I u. $((H_3C)_4N)$ I. Es ist in Wasser nur wenig löslich.

Tetramethylammoniumhydrat: $((H_3C)_4N)$ H, O; Tetramethylammoniumoxydhydrat: $[(C_2H_3)_4NO, HO]$. Entsteht, wenn das vorige Salz bei Gegenwart von Wasser mit Silberoxür behandelt wird: $2((H_3C)_4N)$ I u. Ag_2O u. H_2O geben 2 Ag I u. 2 $((H_3C)_4N)$ H, O. — Es ist eine weisse zerfliessliche stark alkalische krystallinische Masse, welche sich in ihren Reactionen ganz wie Kaliumhydrat verhält. —

β. Mit Phosphor.

Trimethylphosphür: $(H_3C)_3P$; Trimethylphosphin: $[(C_2H_3)_3P]$. Man erhält diese interessante Verbindung durch Wechselwirkung von Phosphortrichlorür und dem weiter unten beschriebenen Zinkmethyl. Es ist eine leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche bei 40° siedet. In Wasser leicht löslich, darauf schwimmend. Die Flüssigkeit raucht an der Luft und ist leicht entzündlich. Mit Hydriumsalzen vereinigt es sich zu den entsprechenden Methylphosphammoniumsalzen. Es sind folgende Verbindungen des Methylphosphürs mit Oxygen, Schwefel und Selen bekannt: $(H_3C)_3P$, O; $(H_3C)_3P$, S u. $(H_3C)_3P$, Se.

Methylphosphammoniumhydrat: $((H_3C)_4P)$, H O. Man erhält es wie das Methylammoniumhydrat aus dem Tetramethylphosphammoniumiodür. Es ist eine stark kaustische zerfliessliche Masse und verhält sich in seinen Reactionen ganz wie Kaliumhydrat. Beim Erwärmen wird es nach folgendem Schema zersetzt: $((H_3C)_4P)$ H O giebt $(H_3C)_3P$ O u. H (H_3C).

γ. Mit Arsen.

Methylarsenür: $(H_3C)_2As$; Kakodyl. Diese Verbindung verhält sich wie ein Radical: man erhält sie durch Behandeln ihres Chlorürs mit Zinkspänen. Es is eine stark und höchst unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 170° siedet, an der Luft raucht und sich von selbst entzündet. Ebenso vereinigt es sich mit Chlor, Oxygen etc. direct.

Kakodylchlorür: $((H_3C)_2As)$ Cl; farblose Flüssigkeit. Kakodylchlorid: $((H_3C)_2As)$ Cl_3, farblose Krystalle.

Kakodyloxür: $((H_3C)_2As)_2O$; bildet sich bei der langsamen Oxydation des Kakodyls; so wie bei der Destillation eines Gemenges von Arsentrioxyd und Kaliumacetat. Es ist eine höchst stinkende und giftige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, welche sich an der Luft von selbst entzündet, bei 150° siedet und bei — 15° erstarrt.

Hydriumkakodylat: H $((H_3C)_2As)\,O_2$. Kakodylsäure: $[((C_2H_3)_2, As)\,O_3, H\,O]$; entsteht durch Oxydation von Kakodyloxür mit Hydrargidoxür. Ist in Wasser löslich, krystallisirt daraus in Prismen. Nicht giftig.

Ausserdem sind noch Verbindungen des Kakodyls mit Schwefel bekannt.

Trimethylarsenür: $(H_3C)_3As$. Entsteht bei der Destillation von Natriumarsenür mit Methyliodür. Farblose, bei 120° siedende Flüssigkeit. — Tetramethylarsenammoniumiodür: $((H_3C)_4As)\,I$. Entsteht aus der vorigen Verbindung und Methyliodür. Es liefert mit Silberoxür und Wasser Methylarsenammoniumhydrat: $((H_3C)_4As)\,H, O$. Zerfliessliche Krystalle.

δ. Mit Antimon.

Trimethylantimonür: $(H_3C)_3Sb$; Stibmethyl: $[(C_2H_3)_3Sb]$. Wird durch Wechselwirkung von Kaliumantimonür und Methyliodür in Destillationsapparaten erhalten. — Schwere Flüssigkeit, an der Luft rauchend und sich von selbst entzündend; in Wasser unlöslich. — Es sind folgende Verbindungen untersucht, in welchem sich dieses Antimonür wie ein Radical verhält: $((H_3C)_3Sb)\,Cl_2$; $((H_3C)_3Sb)\,O$; $((H_3C)_3Sb)\,S$.

Methylantimonammoniumiodür: $((H_3C)_4Sb)\,I$. Entsteht durch Vereinigung von Trimethylantimonür und Methyliodür. Tafelförmige in Wasser lösliche Krystalle. Mit Silberoxür und Wasser liefert es Methylantimonammoniumhydrat: $((H_3C)_4Sb)\,H, O$. Es ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich, und verhält sich in seinen Reactionen ganz wie Kaliumhydrat.

Methyl und Metalle.

Hydromethyl: $H\,(H_3C)$;* Methylwasserstoff: $[C_2H_4]$; gewöhnlich Sumpfgas genannt. Es kann wie oben Seite 748 erwähnt, durch Synthese erhalten werden. Ausserdem bildet es sich, wenn organische Substanzen unter Wasser faulen (in Sümpfen),** in Steinkohlenlagern (die sogenannten schlagenden Wetter in den Kohlenbergwerken sind ein explosives Gemenge von Grubengas und Luft); an vielen Stellen strömt es aus der Erde, und brennt an einigen Orten schon seit den ältesten Zeiten. Ferner tritt es auf bei der trocknen Destillation von Steinkohlen, Holz, Harz, Fetten etc. (ist daher ein steter Bestandtheil des gewöhnlichen Beleuchtungsgases). Am zweckmässigsten stellt man es dar durch Erhitzen von Calciumacetat (essigsaurer Kalk) mit Natronkalk in einer Retorte: $Ca\,(H_3C_2)\,O_2$ u. $Ca\,H\,O$ geb. $Ca_2\,C\,O_3$ u. $H\,(H_3C)$.

Farbloses, geruch- und geschmackloses Gas. Seine Dichte ist: 8 (auf Luft = 1 bezogen 0,557). In dem Gase ist daher 1 Vol. Methyl mit 1 Vol.

* Ich werde der Kürze wegen, wenn in organischen Verbindungen neben dem Radical noch Hydrium vorkommt, letztern Namen in „Hydro-" abkürzen; Hydromethyl = Hydrium-Methyl.

** Wenn man den Boden der Sümpfe mit einem Stocke aufrührt, so steigen reichlich Blasen dieses Gases auf, welche in einer ganz mit Wasser gefüllten mit einem Trichter versehenen umgestürzten Flasche leicht aufgefangen werden können. Das Gas ist nicht rein, besonders mit Kohlensäure vermengt.

Hydrium ohne Condensation vereinigt. — In Wasser fasst unlöslich, an der Luft erhitzt verbrennt es mit schwachleuchtender Flamme. Mit Luft gemengt und entzündet, explodirt es heftig (schlagende Wetter). — Mit Chlorgas gemengt bleibt es im Dunkeln unverändert; im directen Sonnenlicht dagegen explodirt das Gemenge, indem sich unter Abscheidung von Kohle Hydriumchlorür bildet. In zerstreutem Sonnenlicht bildet das Gemenge neben andern Producten Methylchlorür.

Zinkmethyl: Zn $(H_3 C)$; $[C_2 H_3 Zn]$. Es entsteht, wenn Methyliodür in einem zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit, bei 150°, auf Zink einwirkt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch; entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt mit grünblauer Flamme, weissen Rauch von Zinkoxür ausstossend. Mit Wasser liefert es unter heftiger Reaction Zinkhydrat und Hydromethyl: Zn $(H_3 C)$ u. $H_2 O$ giebt Zn H, O u. H, $(H_3 C)$.

Stannomethyl: Sn $(H_3 C)$; Zinnmethyl: $[C_2 H_3 Sn]$. Für sich nicht bekannt, es existiren aber mehrere Verbindungen, in welchen es als Radical angenommen werden kann. —

Ebenso sind einige Verbindungen bekannt, in welchen Hydrargomethyl: (Hg_2) $(H_3 C)$ als Radical angenommen werden kann.

a. Monodiodsalze.

Diese Klasse der Verbindungen des Methyls ist bis jetzt nicht untersucht. Das Methylcyanat und -sulfocyanat möchte hierher zu rechnen sein.

Methylcyanat; $(H_3 C)$ (CN) O. Durch Destillation von Kaliumcyanat und Kaliummethylsulfat erhalten. Sehr flüchtiges Liquidum.

Methylsulfocyanat: $(H_3 C)$ (CN) S. Ist eine bei 132° siedende Flüssigkeit. Wird durch Destillation von Kaliumsulfocyanat mit Kaliummethylsulfat erhalten.

b. Didiodsalze.

Methylsulfat: $(H_3 C)_2$ S O_4; Schwefelsäure-Methyläther: $[C_2 H_3 O, S O_3]$. Man erhält dieses Salz durch Destillation von 1 Th. Holzgeis mit 8 Th. Schwefelsäure: 2 $(H_3 C)$ H, O u. 3 $H_2 S O_4$ geben 2 $H_2 S O_4$ + $H_2 O$ u. $(H_3 C)_2$ S O_4. Es ist eine ölige, knoblauchartig riechende Flüssigkeit von 1,324 specifischem Gewicht. Mit Wasser liefert es Methylhydrat und Hydromethylsulfat.

Hydro-Methylsulfat: H $(H_3 C)$, S O_4; Methylschwefelsäure: $[H O, C_2 H_3 O, 2 S O_3]$. Wird durch Vermischen von Holzgeist und Schwefelsäure erhalten: $(H_3 C)$H, O u. 2$H_2 S O_4$ giebt $H_2 S O_4$ + $H_2 O$ u. H $(H_3 C)$, SO_4. Das Gemisch wird mit Bariumcarbonat versetzt. Es bildet sich unter Entweichen von Carbondioxyd unlösliches Bariumsulfat und leichtlösliches Barium-Methylsulfat; letzteres wird von ersterem durch Filtriren getrennt und mit Hydriumsulfat in unlösliches Bariumsulfat und lösliches Hydro-Methylsulfat übergeführt: 2 Ba $(H_3 C)$, S O_4 u. $H_2 S O_4$ giebt $Ba_2 S O_4$ u. 2 H $(H_3 C)$, S O_4.

Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz beim vorsichtigen Verdunsten in farblosen Prismen an. —

Mit den meisten Oxüren liefert das Hydromethylsulfat die entsprechenden Methylsulfate. So das: $K(H_3C)SO_4$; $Ca(H_3C)SO_4$ etc. Sie sind sämmtlich in Wasser leicht löslich, und werden gewöhnlich methylschwefelsaure Salze genannt.

Hydromethylsulfit: $H(H_3C),SO_3$; methylschweflige Säure; $[HO, C_2H_3O, 2SO_2]$. Oelartige Flüssigkeit.

Barium-Methylcarbonat: $Ba(H_3C),CO_3$; methylkohlensaurer Baryt: $[Ba\,O, C_2\,H_3\,O, 2\,C\,O_2]$. Man erhält die Verbindung, wenn in eine Lösung von Barium-Methyloxür in Holzgeist Carbondioxyd geleitet wird.

Tridiodsalze.

Methylnitrat: $(H_3\,C)\,N\,O_3$; Salpetersäure-Methyläther: $[C_2\,H_3\,O, NO_5]$. Entsteht durch Vermischen von Holzgeist, Salpeter und Schwefelsäure. Farblose, schwach ätherischriechende Flüssigkeit von 1,182 specifischem Gewicht. Siedet bei 66°. Wird der Dampf bis 180° erhitzt, so detonirt er.

Methylnitrit: $(H_3\,C)\,N\,O_2$; Salpetrigsäure-Methyläther $[C_2H_3O, NO_3]$. Entsteht beim Einleiten von sogenannter salpetriger Säure in Methylhydrat. — Siedet schon bei —12°.

Hydro-Dimethylphosphat: $H\,(H_3\,C)_2\,P\,O_4$. Entsteht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylhydrat. Saure ölige Flüssigkeit.

Dihydro-Methylphosphit: $H_2\,(H_3\,C)\,P\,O_3$. Bildet sich aus Phosphortrichlorid und Methylhydrat. —

Ueber die hieher gehörigen Salze, welche Arsen und Antimon als intermediäres Glied enthalten, ist nichts bekannt. —

Methylborat: $(H_3\,C)_3\,B\,O_3$; Borsäure-Methyläther: $[(C_2\,H_3\,O)_3\,B\,O_3]$. Entsteht aus Borchlorid und Methylhydrat. — Penetrant riechende leicht bewegliche Flüssigkeit; bei 72° siedend. —

Aethyl: $H_5\,C_2$ oder: $[C_4\,H_5]$.

Mischungsgewicht: 29: Gasdichte: 29.

Es wurde oben bemerkt, dass das Methyl als durch directe Vereinigung von Hydrium mit dem kaum oder vielleicht noch gar nicht im isolirten Zustand bekannten Hydriumcarbür der Formel: $H_2\,C$ entstanden betrachtet werden kann. Ebenso lässt sich das Aethyl als eine Verbindung von Methyl mit dem Hydriumcarbür: $H_2\,C$ betrachten, weshalb man ihm die genetische Formel: $(H_3\,C)\,(H_2\,C)$ oder $H\,(H_2\,C), (H_2\,C)$ oder $H\,(H_2\,C)_2$ beilegen könnte. — Auch das Aethyl kann auf Umwegen durch Synthese erhalten werden.

Man erhält dieses als Radical auftretende Hydrocarbür, wenn man das Aethyliodür dem directen Sonnenlicht aussetzt, oder indem man Zink in höherer Temperatur darauf einwirken lässt.

Das Aethyl ist unter gewöhnlichen Umständen ein farbloses Gas; welches sich schon bei 3 Atmosphären Druck zu einer bei —23° siedenden Flüssigkeit condensiren lässt. Die Dichte des Gases ist: 29. Die 5 Volume Hydrium und 2 Volume Carbon sind daher in der Verbindung auf 1 Volum condensirt. Ein Volum Aethyl ist einem Volum Hydrium aequivalent. (Hiemit steht die Condensation auf 1 Volum in innigem Zusammenhang.)

An der Luft entzündet verbrennt es mit leuchtender Flamme.

a. Aethyl und die elektronegativen Monode.

Aethylfluorür: $(H_5C_2)F$; Fluoräthyl: $[C_4H_5F]$. Entsteht durch Einwirkung von Hydriumfluorür auf Aethylhydrat: HF u. $(H_5C_2)H, O$ giebt H_2O u. $(H_5C_2)F$. Es ist ein sehr flüchtiges Liquidum.

Aethylchlorür: $(H_5C_2)Cl$; Chloräthyl: $[H_5C_4Cl]$. Entsteht aus Hydriumchlorür und Aethylhydrat. Es ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit, welche schon bei 12° siedet.

Aethylbromür: $(H_5C_2)Br$; siedet bei 40,7°.

Aethyliodür: $(H_5C_2)I$. Entsteht durch die Einwirkung von Iod und Phosphor oder Phosphoriodit auf Aethylhydrat: PI_5 u. $5(H_5C_2)HO$ giebt H_3PO_4 u. H_2O u. $5(H_5C_2)I$. — Farblose Flüssigkeit von 1,946 specifischem Gewicht: siedet bei 72,2°. Wird durchs Licht leicht zersetzt. Es ist der Ausgangspunkt zur Darstellung vieler Verbindungen; sowie, wie oben schon bemerkt, das Material zur Gewinnung des isolirten Radicals. —

Verhalten des Chlors zum Aethylchlorür.

Wie in den Methylverbindungen, so kann auch in den Aethylverbindungen das Hydrium des Radicals Aequivalent für Aequivalent durch Chlor vertreten werden. Es können so folgende Verbindungen erhalten werden:

Chloräthylchlorür: $(ClH_4, C_2)Cl$; Dichloräthylchlorür: $(Cl_2H_3, C_2)Cl$; Trichloräthylchlorür: $(Cl_3H_2)Cl$; Tetrachloräthylchlorür: $(Cl_4H, C_2)Cl$; Pentachloräthylchlorür. $(Cl_5C_2)Cl$. Das Tetrachloräthylchlorür findet zur örtlichen Anästhetisirung unter dem Namen *Aether anaestheticus* Anwendung.

Ebenso können Verbindungen erhalten werden, in welchen das Hydrium des Radicals theilweise durch Brom oder Iod substituirt ist. —

Aethylcyanür: $(H_5C_2)(CN)$; Cyanäthyl: $[C_4H_5, Cy]$. Es wird durch Destillation eines Gemenges von Kaliumcyanür und Kaliumäthylsulfat erhalten. Es ist eine ölartige unangenehm riechende bei 82° siedende Flüssigkeit. Mit Hydriumsalzen liefert es unter Mitwirkung von Wasser das entsprechende Ammoniumsalz und Hydriumpropionat: $(H_5C_2)(CN)$ u. HCl u. $2H_2O$ geben $(H_4N)Cl$ u. $H(H_5C_3)O_2$. Mit Kaliumhydrat und Wasser liefert es Ammoniak und Kaliumpropionat: $(H_5C_2)(CN)$ u. KHO u. H_2O geb. H_3N u. $K(H_5C_3)O_2$. Weiteres hierüber siehe unter Hydriumpropionat.

b. Aethyl und die elektronegativen Diode.

Aethyloxür: $(H_5C_2)_2O$; Aethyläther, Aethyloxyd, Aether, Schwefeläther, *Aether sulfuricus*: [C_4H_5O]. Dieses Oxür wird stets aus dem entsprechenden Hydrat, dem Weingeist (Alkohol): $(H_5C_2)H, O$ dargestellt, und zwar dadurch, dass man das Hydrat mit Körpern in Berührung bringt, welche sich leicht mit Wasser vereinigen. Solche Körper sind, wie bekannt, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zinkchlorid etc.

Am zweckmässigsten zur Ueberführung des Aethylhydrats in das Aethyloxür ist die Schwefelsäure. Fasst man zunächst blos das Endresultat der Reaction in's Auge, so lässt sich dasselbe durch folgendes Schema geben: $2(H_5C_2)H, O$ u. H_2SO_4 giebt $H_2SO_4 + H_2O$ u. $(H_5C_2)_2O$. Ganz so einfach ist jedoch der Hergang bei der Bildung des Oxürs nicht. Wird nämlich das Aethylhydrat mit dem Hydriumsulfat (Schwefelsäure) gemengt, so bildet sich unter starker Erwärmung Aethyl-Hydriumsulphat und Wasser: $(H_5C_2)H, O$ u. H_2SO_4 giebt $(H_5C_2)H, SO_4$ u. H_2O. Zwei Mischungsgewichte Aethyl-Hydriumsulfat setzen sich beim weitern Erwärmen in Aethyloxür und Hydriumsulfat um: $2(H_5C_2)H, SO_4$ geben H_2SO_4 u. $(H_5C_2)_2O$. Das Äthyloxür entweicht mit dem bei der vorigen Reaction aufgetretenen Wasser und das Hydriumsulfat bleibt zurück, welches also zur Ueberführung einer neuen Quantität Aethylhydrat in Aethyloxür dienen kann. Auf diesen beiden Reactionen beruht der sogenannte Aetherbildungsprozess.

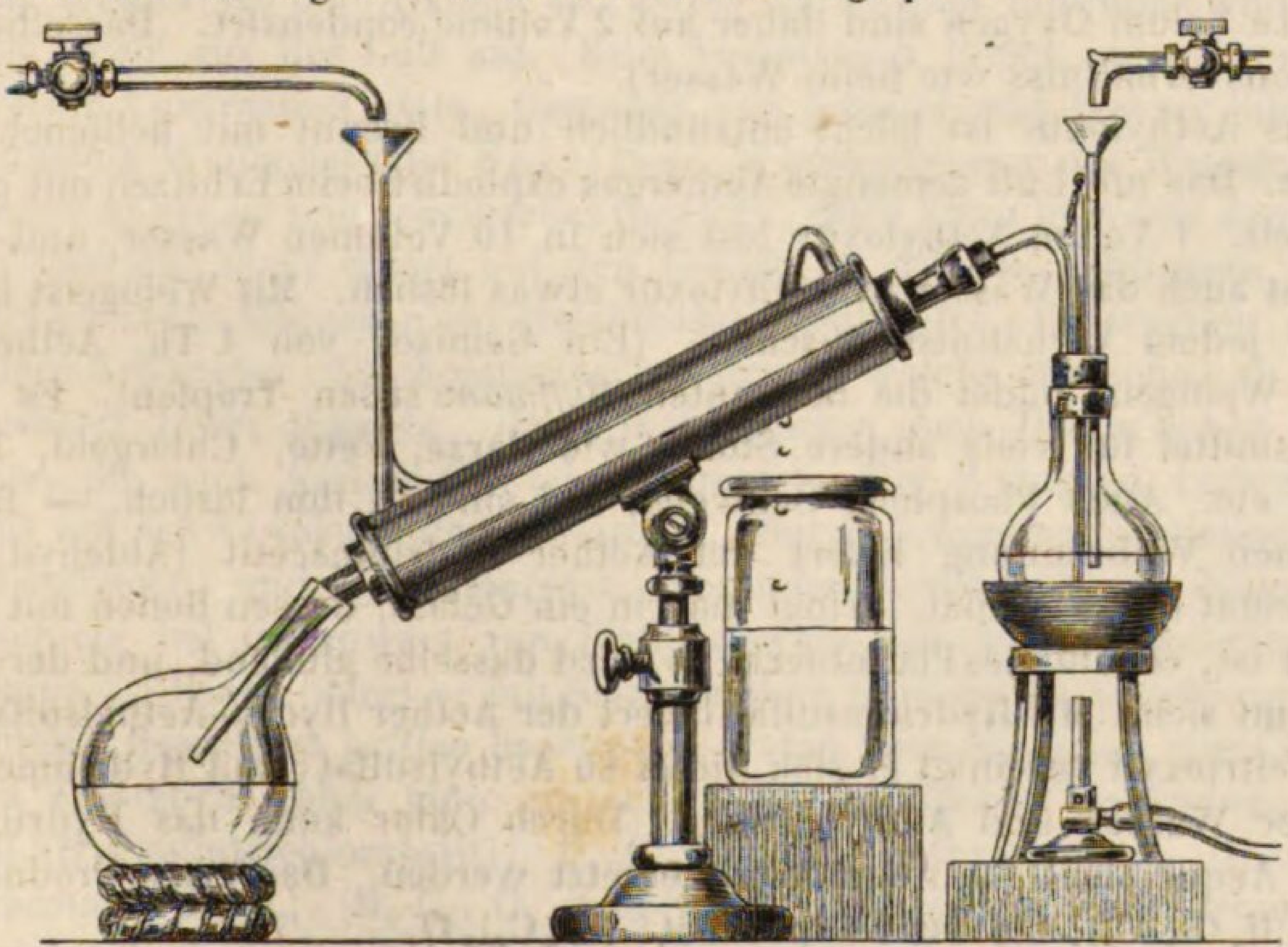


Fig. 170.

Bei der Darstellung des Aethers verfährt man gewöhnlich auf folgende Weise: In einen mit einem Liebig'schen Kühler verbundenen Destillirkolben bringt man ein Gemenge von 9 Gwthn. concentrirter Schwefelsäure und 5 Gwthe. 90procentigen Weingeist, und erhitzt bis ungefähr 140°. Bei dieser Temperatur, welche durch das eingesenkte Thermometer beobachtet werden kann, beginnt die Zersetzung des ursprünglich gebildeten Aethyl-

hydriumsulfats. Das entweichende Aether- und Wassergas werden im Kühler verdichtet und sammeln sich in der Vorlage, zwei Schichten bildend, an. Die leichtere oben aufschwimmende ist wasserhaltiger Aether, die schwerere dagegen ätherhaltiges Wasser. In demselben Maasse als das Wasser und der Aether übergeht, lässt man durch die Trichterröhre Weingeist nachfliessen, so dass das Niveau im Kolben stets constant bleibt. Der nachfliessende Weingeist kühlt da wo er eintritt die Flüssigkeit etwas ab, so dass sich hier aus demselben und dem regenerirten Hydriumsulfat wieder Aethyl-Hydriumsulfat bilden kann, welches in den wärmern Stellen continuirlich in der oben angegebenen Weise Aethyloxür, Wasser und Hydriumsulfat liefert, so dass also auf diese Weise durch ein und dieselbe Menge Hydriumsulfat beliebig viel Weingeist in Aether übergeführt werden kann. —

Eine andere theoretisch interessante Bildungsweise des Aethyloxürs ist die aus Kalium-Aethyloxür und Aethyliodür. Es bildet sich neben dem Oxür Kaliumiodür: $K(H_5C_2)$ O u. (H_5C_2) I giebt K I u. $(H_5C_2)_2$ O. (Die Reaction ist also ganz analog der zwischen Kaliumhydrat und Hydriumiodür: K H, O u. H I giebt K I u. H_2O).

Das Aethyloxür ist eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit, von angenehmem eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Specifisches Gewicht: 0,73. Die Flüssigkeit verdunstet an der Luft ungemein rasch und siedet schon bei 35°. Die Dichte des Gases ist: 37. Die 2 Volume Aethyl und das eine Volum Oxygen sind daher auf 2 Volume condensirt. (Dasselbe Condensationsverhältniss wie beim Wasser).

Das Aethyloxür ist leicht entzündlich und brennt mit hellleuchtender Flamme. Das mit Luft gemengte Aethergas explodirt beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit. 1 Volum Aethyloxür löst sich in 10 Volumen Wasser, und umgekehrt ist auch das Wasser in Aethyloxür etwas löslich. Mit Weingeist lässt es sich in jedem Verhältniss mischen. (Ein Gemisch von 1 Th. Aether und 3 Thn. Weingeist bildet die bekannten *Hoffmann*'schen Tropfen). Es ist ein Lösungsmittel für viele andere Stoffe, wie Harze, Fette, Chlorgold, Eisenchlorid etc. Auch Phosphor, Schwefel, Iod sind in ihm löslich. — Bei der langsamen Verbrennung liefert der Aether Hydriumacetit (Aldehyd), Hydriumacetat und -formiat. Bringt man in ein Gefäss, dessen Boden mit Aether bedeckt ist, ein dünnes Platinblech, so wird dasselbe glühend, und der Aether entflammt sich. Mit Hydriumsulfat liefert der Aether Hydro-Aethylsulfat; mit Schwefeltrioxyd vereinigt er sich direct zu Aethylsulfat; mit Hydriumchlorür liefert er Wasser und Aethylchlorür. Durch Chlor kann das Hydrium im Aether Aequivalent für Aequivalent ersetzt werden. Das erste Product ist: (H_5C_2) (H_4Cl, C_2), O; das Endproduct: $(Cl_5C_2)_2$ O.

Werden die Dämpfe des Aethers eingeathmet, so bringen sie einen ähnlichen Zustand wie das Chloroform (Siehe dort) hervor; es fand daher der Aether früher häufig in der Chirurgie als Anästheticum Anwendung.

Der Aether findet in der Medicin und in den Laboratorien häufig Anwendung. Für die Geschichte der Chemie ist er von grossem Interesse. Er war das erste näher untersuchte Oxür, welches ein Hydrocarbür als elektropositiven Factor enthält. Eine grosse Anzahl solcher nun genau untersuchte

Oxüre wurde daher mit dem generellen Namen Aether bezeichnet, welchem man zur weitern Unterscheidung noch den Namen des Radicals vorsetzt: Methyläther, Aethyläther, Amyläther etc.

Aethylhydrat: $(H_5\ C_2)$ H, O; Aethyloxydhydrat: $[C_4\ H_5\ O,\ H\ O]$. Aethylalkohol, absoluter Alkohol, Alkohol, Weingeist, *Spiritus vini*. Der gebräuchlichste Name ist: Alkohol. Derselbe ist zugleich der Klassenname für alle Hydrate der elektropositiven Radicale. Um die Hydrate von einander zu unterscheiden wird dann der Name des Radicals vorausgesetzt z. B. Methylalkohol, Aethylalkohol etc.

Dieses Hydrat entsteht, wenn Hydro-Aethylsulfat mit viel Wasser vermischt wird und durch darauf folgendes Erhitzen des Gemisches:* $(H_5 C_2)$ H, $S O_4$ u. H_2O giebt $H_2 S O_4$ u. $(H_5 C_2)$ H, O. Ausserdem tritt er bei der sogenannten geistigen Gährung des Zuckers auf. (Ueber die eigentliche Gewinnung des Weingeistes durch Gährung des Zuckers siehe weiter unten). —

Der Alkohol ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist: 0,8. Er verdunstet an der Luft rasch und siedet schon bei 78°. Die Dampfdichte ist: 23; wonach 1 Volum Aethyl, 1 Volum Hydrium und 1 Volum Oxygen auf 2 Volume condensirt sind. Bei —100° geht der Alkohol noch nicht in den starren Zustand über. —

Mit Wasser ist der Alkohol in jedem Verhältniss mischbar und nimmt dasselbe sogar aus der Luft auf. Beim Vermischen findet unter Freiwerden von Wärme Contraction statt. Gemenge von Alkohol und Wasser bilden den gewöhnlichen Weingeist oder Spiritus. Je mehr Wasser der Weingeist enthält, desto höher ist sein specifisches Gewicht; doch kann man aus dem specifischen Gewicht nicht direct auf den Gehalt an Alkohol schliessen, da die Contraction beim Mengen nicht gleichmässig stattfindet. Es wurden deshalb besondere Aräometer (Alkoholometer) construirt, welche den Gehalt an Alkohol in Procenten direct angeben. (Die Alkoholometer nach *Tralles* geben Volumprocente, die nach *Richter* Gewichtsprocente). Der Weingeist verbrennt an der Luft mit schwachleuchtender Flamme. Durch langsame Oxydation liefert er Hydriumacetit und Hydriumacetat; besonders rasch geht die Bildung dieser Producte bei Gegenwart von Platinschwarz vor sich. (*Döbereiner*'sche Glühlampe.) Ebenso liefert er mit Salpetersäure eine grosse Anzahl von neuen Producten. Besonders heftige Reactionen treten beim Einleiten von Chlor auf und es entstehen dabei eine grosse Anzahl gechlorter Verbindungen; so Chloral (Hydriumtrichloracetit): H $(Cl_3\ C_2)$ O; Aethylchlorür: $(H_5\ C_2)$ Cl; Aethylacetat: $(H_5\ C_2)$ $(H_3\ C_2)$ O_2 und wenn in diesem alles Hydrium durch Chlor substituirt wird: Perchloraethylacetat: $(Cl_5\ C_2)$ $(Cl_3\ C_2)$ O_2; und noch viele andere.

* Das Hydroäthylsulfat kann durch directe Vereinigung von Aethylen und Hydriumsulfat dargestellt werden. Das Aethylen selbst lässt sich wie Seite 748 bemerkt, auf rein anorganischem Wege erhalten, und somit wäre auch der Weingeist durch Synthese darstellbar. Bis in die neueste Zeit konnte der Weingeist nur aus der organischen Natur entnommenen Stoffen dargestellt werden.

Mit Kalium liefert der Alkohol unter Entwicklung von Hydrium Kalium-Aethyloxür: $K(H_3C_2)O$. Kalium- und Natriumhydrat lösen sich in Weingeist; in der Lösung möchte ein Oxür, welches Kalium oder Natrium, Aethyl und Hydrium zugleich enthält, anzunehmen sein. Die Lösung wird unter Bildung verschiedener Zersetzungsproducte nach und nach braun. —

Wird das Aethylhydrat mit einem Ueberschuss von Hydriumsulfat versetzt (auf 1 Gwth. Alkohol 6 bis 8 Gwthe. Schwefelsäure), so tritt Aethylengas auf: $H(H_5C_2)O$ u. H_2SO_4 giebt $H_2SO_4 + H_2O$ u. H_4C_2. Näheres hierüber siehe unter Aethylen.

Ein grosser Theil der Salze ist in Weingeist löslich. Aus manchen der so erhaltenen Lösungen krystallisirt das Salz mit einem oder mehreren Mischungsgewichten Weingeist aus, welchem derselbe Charakter zukommt, wie dem gewöhnlichen Krystallwasser. — Ausserdem ist der Weingeist ein Lösungsmittel für viele andere Stoffe, wie Schwefel (in geringer Menge), Iod, Fette, Harze, Farbstoffe etc.

Der Weingeist (Aethylhydrat) ist für sich, innerlich genommen, ein starkes Gift. Die wässrige Lösung wirkt berauschend, in grösserer Menge ebenfalls giftig.

Gewinnung. Der Weingeist wird, wie oben schon bemerkt, ausschliesslich durch Gährung des Zuckers gewonnen. Ein grosser Theil der Früchte enthält Zucker und neben diesem noch einen andern Stoff, welcher beim Auspressen der Früchte mit in den Saft übergeht. Dieser zweite Stoff erleidet, sobald er mit der Luft in Berührung kommt eine eigenthümliche Veränderung, in Folge deren er die Fähigkeit erhält, das Zerfallen des Zuckers in Weingeist und Carbondioxyd zu veranlassen. Man nennt diesen Stoff F e r m e n t oder H e f e. Das Entstehen des Weingeists aus Zucker zeigt folgendes Schema: $H_{12}C_6O_6$ giebt $2(H_5C_2)H, O$ u. $2CO_2$. Ein grosser Theil des Weingeists oder der weingeisthaltigen Flüssigkeiten, wird jedoch nicht direct aus zuckerhaltigen pflanzlichen Stoffen, sondern aus stärkemehlhaltigen gewonnen. Das Stärkemehl muss aber zuerst in Zucker umgewandelt werden. Durch Gährung des Traubensaftes entsteht der Wein, durch Gährung der aus Stärkemehl erhaltenen Zuckerlösung und nach anderweitigen Zusätzen die verschiedenen Biere. Wird aus den durch Gährung erhaltenen weingeistigen Flüssigkeiten, durch Destillation ein concentrirteres Product gewonnen, so bildet dies den gewöhnlichen *Branntwein*. Durch wiederholte Destillation (Rectification) kann die Concentration so weit getrieben werden, dass die Flüssigkeit nur noch 10% Wasser enthält. Will man auch dieses noch entfernen, so muss man chemische Mittel anwenden. Versetzt man die Flüssigkeit z. B. mit Kalk (Calciumoxür), so bildet dieser mit dem Wasser Kalkhydrat, worauf bei abermaliger Destillation reines Aethylhydrat (absoluter Alkohol) übergeht. —

Methyl-Aethyloxür: $(H_3C)(H_5C_3)$, O. Man erhält diese interessante Verbindung durch Wechselwirkung von Kalium-Methyloxür und Aethyliodür, oder von Kalium-Aethyloxür und Methyliodür:

$$K(H_3C)O \text{ u. } (H_5C_2)I \text{ giebt } KI \text{ u. } (H_3C)(H_5C_2)O$$
$$K(H_5C_2)O \text{ u. } (H_3C)I \text{ giebt } KI \text{ u. } (H_3C)(H_5C_2)O.$$

Es ist eine bei 11° siedende ätherische Flüssigkeit.

Kalium-Aethyloxür: $K(H_5C_2), O$; Kaliumalkoholat; Aethyloxydkali: [C_4H_5O, KO]. Entsteht durch Einwirkung von Kalium auf reines Aethylhydrat: Krystallinische Masse, bei Luftabschluss unveränderlich, mit Wasser liefert es Aethylhydrat und Kaliumhydrat.

Auch in dem Aethylhydrat ist jedenfalls das Hydrium des Radicals theilweise oder ganz durch Chlor ersetzbar. Die hieher gehörigen Verbindungen scheinen aber noch nicht näher untersucht zu sein. Ihre Formeln würden zwischen $H(H_4Cl, C_2), O$ und $H(Cl_5C_2), O$ schwanken.

Fulminate, Knallsaure Salze. Wird Quecksilber oder Silber bei Gegenwart von Alkohol mit Salpetersäure behandelt, so tritt eine stürmische Reaction ein, nach deren Beendigung aus der Flüssigkeit durch Krystallisation quecksilber- und silberhaltige salzähnliche Verbindungen erhalten werden, welche leicht und ausserordentlich heftig explodiren. Wir nennen diese Verbindungen Fulminate.

Quecksilberfulminat: $Hg_2(C_2N_2)O_2$; knallsaures Quecksilberoxyd; Knallquecksilber: $2\,HgO, C_4N_2O_2$. Weisse seidenglänzende Nadeln, in kaltem Wasser nur wenig löslich. Verpufft durch Stoss und Schlag mit röthlichem Lichte und grosser Gewalt.

Eine Mischung von 1 Th. Knallquecksilber und $\frac{1}{3}$ Th. Salpeter bildet die Zündmasse der Zündhütchen für Percussionsgewehre.

Silberfulminat: $Ag_2(C_2N_2)O_2$; Knallsilber. Es gleicht der obigen Verbindung in jeder Beziehung; über 100^0 erhitzt, so wie durch den geringsten Stoss verpufft es mit grosser Heftigkeit (sogar unter Wasser).

Ausser diesen Fulminaten sind noch die Salze: $AgK, (C_2N_2)O_2$ und $AgH(C_2N_2)O_2$ bekannt.

Das Hydriumfulminat ist für sich noch nicht bekannt. Nach der Zusammensetzung der oben erwähnten Fulminate müsste es die Formel: $H_2(C_2N_2)O_2$ erhalten, wäre demnach mit dem Hydriumcyanat: $H, (CN)O$ und dem Hydriumcyanurat; $H_3(C_3N_3)O_3$ isomer, und käme als diodiges Salz zwischen beide zu stehen.

Ausser dieser Ansicht über den Charakter der Fulminate existirt noch eine andere, wesentlich verschiedene. Nach letzterer werden diese leichtexplodirenden Metallverbindungen als Analoga des Methylcyanürs aufgefasst, indem man annimmt, dass die 3 Mgte. Hydrium des Methyls durch 2 Mgte. Metall und 1 Mgt. Nitrogendioxyd substituirt sind. Die Formeln der erwähnten Verbindungen würden demnach der Reihe nach: $(Hg_2(NO_2)C), (CN)$; $(Ag_2(NO_2)C)(CN)$; $(AgK(NO_2)C)(CN)$; $AgH(NO_2)C)(CN)$ sein.

Aethylsulfür: $(H_5C_2)_2S$; Schwefelaethyl: [$(C_4H_5)S$]. Wird durch Einleiten von Aethyloxür in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfür erhalten. — Es ist eine farblose unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 73^0 siedet.

Aethylsulfhydrat: $H(H_5C_2)S$; Aethylmercaptan: [$(C_4H_5)S, HS$]. Entsteht durch Wechselzersetzung von Kalium-Aethylsulfat und Kaliumsulfhydrat: $Ka(H_5C_2)SO_4$ u. KH, S giebt K_2SO_4 u. $H(H_5C_2)S$. Die ge-

mengten concentrirten Lösungen der beiden Körper werden in einem geeigneten Apparat der Destillation unterworfen. — Dieses Hydrat ist eine leicht bewegliche höchst unangenehm riechende bei 36° siedende Flüssigkeit. Durch starke Abkühlung geht es in eine blättrig krystallinische Masse über. Mit vielen Metalloxyden liefert es unter Abscheidung von Wasser Metall-Aethylsulfüre, welche gewöhnlich Mercaptide genannt werden. Am heftigsten ist die Reaction bei Quecksilberoxyd.

Hydrargid-Aethylsulfür: Hg (H_5C_2) S; Quecksilbermercaptid: $[Hg\ S,\ C_4H_5S]$. Wird durch Wechselwirkung von Aethylsulfhydrat und Hydrargidoxür in einem mit Eis abgekühlten Gefäss erhalten. Es krystallisirt in weissen silberglänzenden Blättchen. In Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.

Ausserdem sind noch die Verbindungen: Au (H_5C_2) S u. K (H_5C_2) O bekannt.

Die Verbindung des Selens mit dem Aethyl sind den entsprechenden Schwefelverbindungen ganz ähnlich.

Aethyltellurür: $(H_5C_2)_2$Te. Es wird durch Destillation von Tellurkalium mit Kalium-Aethylsulfat erhalten. — Es ist eine rothe Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch und verhält sich in vieler Beziehung selbst wie ein Radical.

c. Aethyl und die elektronegativen Triode.

Wie durch Methyl so kann auch durch Aethyl das Hydrium des Ammoniaks Aequivalent für Aequivalent vertreten werden. Die daraus hervorgehenden Verbindungen sind den entsprechenden Methylnitrüren ganz ähnlich.

Dihydrium-Aethylnitrür: $H_2(H_5C_2)$, N; Aethylamin: $[(C_4H_5)\ H_2N]$. Wird auf dieselbe Weise wie die entsprechende Methylverbindung gewonnen. Leicht bewegliche bei 18° siedende Flüssigkeit, von stark ammoniakalischem Geruch; mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Liefert mit Hydriumsalzen die entsprechenden Aethylammoniumsalze, und verhält sich in seinen chemischen Reactionen überhaupt ganz so wie das Ammoniak.

Diaethyl-Hydriumnitrür: $(H_5C_2)_2H$, N; Diaethylamin: $[(C_4H_5)_2H,\ N]$. Siedet bei 59°; in Wasser leicht löslich. Bildet mit Hydriumsalzen die entsprechenden Diaethylammoniumsalze.

Triaethylnitrür: $(H_5C_2)_3N$; Triaethylamin: $[(C_4H_5)_3\ N]$. In Wasser wenig löslich. Liefert mit Hydriumsalzen die entsprechenden Ammoniumsalze.

Tetraethylammoniumiodür: $((H_5C_2)_4\ N)$, I. Entsteht durch Erwärmen einer Mischung von Triaethylnitrür und Aethyliodür.

Tetraethylammoniumhydrat: $(H_5C_2)_4$ N, H O. Entsteht durch Behandeln der vorigen Verbindung mit Silberoxür. Nadelförmige, zerfliessliche Krystalle, macht die Haut schlüpfrig wie Kaliumhydrat. Mit Hydriumsalzen liefert es die entsprechenden Tetraethylammonsalze, verhält sich in seinen Reactionen genau wie Kaliumhydrat.

Gechlorte etc. Derivate des Aethylnitrürs.

Von diesen sind folgende dargestellt: Dichloraethyl-Dihydriumnitrür: $(H_3Cl_2, C_2)H_2, N$; Dibromaethyl- und Diiodaethyl-Dihydriumnitrür: $(H_3Br_2, C_2)\ H_2, N$; $(H_3I_2, C_2)\ H_2, N$.

Aethylphosphür: $(H_5C_2)_3\ P$. — Triaethylphosphin. Sehr bewegliche bei 127° siedende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich, riecht durchdringend betäubend, in sehr verdünntem Zustand ähnlich wie Hyacynthen. Vereinigt sich direct mit dem Oxygen. Gegen Hydriumsalze verhält es sich ähnlich wie die Aethylnitrüre.

Phosphaethyliumiodür: $(H_5C_2)_4P, I$. Wird wie die analogen Methylverbindung erhalten. Durch Behandlung mit Silberoxür liefert es

Phosphaethyliumhydrat: $(H_5C_2)_4\ P, H\ O$, welches in seinem chemischen Verhalten der entsprechenden Methylverbindung oder dem Tetraaethylammonhydrat ganz ähnlich ist.

Triaethylarsenür: $(H_5C_2)_3As$. Farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, siedet bei 140°. Es verhält sich in vieler Beziehung wie ein Radical.

Arsenaethyliumhydrat: $(H_5C_2)_4As, H\ O$. Ist in seinem chemischen Verhalten das Analogon des Kaliumhydrats.

Diaethylarsenür: $(H_5C_2)_2As$. Es ist das Analogon des Methylkakodyls und verhält sich wie dieses als Radical.

Triaethylantimonür: $(H_5\ C_2)_3\ Sb$ und Stibäthyliumhydrat: $(H_5C_2)_4\ Sb, H\ O$ gleichen den entsprechenden Methylverbindungen.

d. Aethyl und die Metalle.

Hydro-Aethyl: $H\ (H_5C_2)$; Aethylwasserstoff: $[C_4\ H_6]$. Es ist ein farbloses Gas, und entsteht bei der Einwirkung von Zink auf Aethyliodür. Die Dichte des Gases ist 15. Das eine Volum Hydrium, ist daher mit dem einen Volum Aethyl ohne Condensation vereinigt.

Zink-Aethyl: $(H_5C_2)\ Zn$. Entsteht bei der Einwirkung von Zink auf Aethyliodür in höherer Temperatur. Farblose bei 118° siedende Flüssigkeit; an der Luft von selbst entzündlich.

Ausserdem sind noch Verbindungen von Aethyl mit Zinn, Quecksilber und Wismuth bekannt.

e. Monodiodsalze.

Diese Klasse von Salzen ist noch nicht untersucht; jedoch möchte hier das Cyanat und Sulfocyanat des Aethyls einzufügen sein. Das Aethylcyanat: $(H_5C_2)(CN)O$ ist eine bei 60° siedende Flüssigkeit, das Aethylsulfocyanat: $(H_5C_2)(CN)S$ siedet bei 146°. Beide Salze werden wie die entsprechenden Methylverbindungen dargestellt.

f. Didiodsalze.

Aethylsulfat: $(H_5C_2)_2SO_4$; Schwefelsäure-Aethyläther; schwefelsaures Aethyloxyd: $[C_4H_5O, SO_3]$. Man erhält dieses Sulfat durch directe Vereinigung von Aethyloxür und Schwefeltrioxyd, wobei jedoch für Abkühlung Sorge getragen werden muss: $(H_5C_2)_2O$ u. SO_3 giebt $(H_5C_2)_2SO_4$. — Es ist eine farblose ölartige Flüssigkeit von pfeffermünzähnlichem Geruch und brennendem Geschmack; in einem Kohlensäurestrom ohne Zersetzung destillirbar. Bei einer Temperatur über 120° findet Zersetzung statt. Mit Wasser erhitzt, erhält man unter andern Zersetzungsproducten Hydrium-Aethylsulfat und Hydriumisaethionat. (Siehe weiter unten.)

Hydro-Aethylsulfat: $H(H_5C_2), SO_4$; Aetherschwefelsäure, Aethylschwefelsäure, Weinschwefelsäure: $[(C_4H_5)O, SO_3 + HO, SO_3]$. Es entsteht unter Wasserbildung, wenn Aethylhydrat mit Hydriumsulfat gemengt wird: $(H_5C_2)H, O$ u. H_2SO_4 giebt H_2O u. $H(H_5C_2), SO_4$. Ausserdem entsteht es noch durch directe Vereinigung von Aethylen (welches, wie oben erwähnt wurde, durch Synthese erhalten werden kann) und Hydriumsulfat: (H_4C_2) u. H_2SO_4 giebt $(H_5C_2)H, SO_4$.

Durch Verdunsten im luftleeren Raum erhält man dieses Sulfat als ölige Flüssigkeit. Es besitzt wie alle löslichen hydrium-haltigen Salze einen stark sauren Geschmack und ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Mit Oxüren oder den übrigen Metallhydraten liefert es die entsprechenden Salze. Die verdünnte wässrige Lösung liefert beim Erwärmen wieder Hydriumsulfat und Aethylhydrat; für sich erwärmt resultirt Hydriumsulfat und Aethyloxür (vergleiche den oben beschriebenen Aetherbildungsprocess).

Kalium-Aethylsulfat: $K(H_5C_2), SO_4$; ätherschwefelsaures Kali: $[KO, (C_4H_5)O, 2SO_3]$. Krystallisirt in grossen farblosen Tafeln.

Calcium-Aethylsulfat: $Ca(H_5O_2), SO_4 + H_2O$. Es krystallisirt in perlglänzenden 4seitigen Tafeln. In Wasser leicht löslich.

Barium-Aethylsulfat: $Ba(H_5C_2), SO_4 + H_2O$. Krystallisirt in rhombischen Prismen. In Wasser leicht löslich. Mit Hydriumsulfat liefert es Bariumsulfat und Hydro-Aethylsulfat: $2Ba(H_5C_2), SO_4$ u. H_2SO_4 giebt Ba_2SO_4 u. $2H(H_5C_2), SO_4$. (Methode zur Darstellung des reinen Hydro-Aethylsulfats).

Hydro-Aethylsulfit: $H(H_5C_2), SO_3$; Aetherschwefeligesäure: $[HO, C_4H_5O, 2SO_2]$. Man erhält dieses Salz unter anderem durch Oxydation des Aethylsulfhydrats mittels Salpetersäure. Oelartige Flüssigkeit, in Wasser leicht löslich. Mit den Metalloxüren liefert es die entsprechenden aethylhaltigen Sulfite, z. B. $H(H_5C_2)SO_3$ u. PbH, O giebt H_2O u. $Pb(H_5C_2), SO_3$. (Aus dem Bleisalze wird mittels Hydriumsulfürs das Hydriumsalz erhalten).

Aethylcarbonat: $(H_5O_2)_2O$; Kohlensäure-Aethyläther: $[(C_4H_5)O, CO_2]$. Es entsteht bei der Einwirkung von Aethyliodür auf Silbercarbonat; kann aber noch auf mehrfache andere Weise erhalten werden. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche angenehm riecht und bei 125° siedet.

Kalium-Aethylcarbonat: $K(H_5C_2)CO_3$. Man erhält es durch directe Vereinigung von Kalium-Aethyloxür und Carbondioxyd. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Mit Wasser liefert es Aethylhydrat und Kalium-Hydriumcarbonat.

Kalium-Aethylsulfocarbonat: $K(H_5C_2)C(S_2O)$; aethylsulfokohlensaures Kali: [$KO(C_4H_5)O, 2CS_2$]. Es entsteht durch directe Vereinigung von Kalium-Aethyloxür und Carbondisulfid. Feine seidenglänzende Nadeln. Wird dieses Salz mit verdünntem wässrigen Hydriumsulfat behandelt, so entsteht Kaliumsulfat und

Hydro-Aethylsulfocarbonat: $H(H_5C_2), C(S_2O)$; Aethyl-Sulfokohlensäure; Xanthogensäure: [$HO, C_4H_5O, 2CS_2$]. Farblose ölige Flüssigkeit, von höchst unangenehmem Geruch. Zerlegt sich beim Erwärmen in Aethylhydrat und Carbondisulfid.

Aethylsilicate. Lässt man Siliciumchlorid auf Aethylhydrat einwirken, so entsteht ein Salz der Formel: $(H_5C_2)_4SiO_4$. Es ist eine bei 165° siedende Flüssigkeit, riecht und schmeckt unangenehm; schwimmt auf Wasser und liefert damit nach und nach Aethylhydrat und Hydriumsilicat. — Die Dichte des Gases ist: 102. Die Formel entspricht also, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases.

Lässt man das Siliciumchlorid auf wässrigen Weingeist einwirken, so wird ein Aethylsilicat der Formel: $(H_5C_2)_2SiO_3$ erhalten. Es ist eine bei 350° siedende Flüssigkeit. Ausserdem scheint noch ein Silicat der Formel $(H_5C_2)_2Si_2O_5$ zu existiren. —

g. Tridiodsalze.

Aethylnitrat: $(H_5C_2)NO_3$; Salpetersäure-Aethyläther: [C_4H_5O, NO_5]; angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, siedet bei 85°. Beim raschen Erhitzen tritt Explosion ein.

Aethylnitrit: $(H_5C_2)NO_2$; Salpetrigsäure-Aethyläther; *Spiritus nitri dulcis:* C_4H_5O, NO_3. Entsteht durch Destillation eines Gemisches von Weingeist und concentrirter Salpetersäure. Es ist eine angenehm obstartig riechende Flüssigkeit, welche schon bei 16° siedet; findet in der Medicin Anwendung.

Aethylphosphat: $(H_5C_2)_3PO_4$. Phosphorsäure-Aethyläther: [$(C_4H_5O)_3PO_5$]. Man erhält dieses Phosphat unter anderm bei Einwirkung von Aethyliodür auf Silberphosphat. Angenehm riechende ungefähr bei 100° siedende Flüssigkeit.

Hydro-Diaethylphosphat: $H(H_5C_2)_2, PO_4$. Farblose, syrupdicke saure Flüssigkeit; liefert mit den Oxüren Phosphate der generellen Formel: $Me(H_5C_2)_2, PO_4$. Das Salz bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Alkohol.

Dihydro-Aethylphosphat: $H_2(H_5C_2)PO_4$. Es entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von Alkohol und Hydriumphosphat. Syrupartige

Flüssigkeit. Liefert mit Oxüren Salze der generellen Formel: $MeH(H_5C_2)PO_4$ u. $Me_2(H_5C_2)PO_4$.

Aethylborat: $(H_5C_2)_3BO_3$. Borsäure-Aethyläther: $[(C_4H_5O)_3BO_3]$. Entsteht bei der Wechselwirkung von Borchlorid und Aethylhydrat. Leichtbewegliche, bei 119° siedende Flüssigkeit.

Propyl: H_7C_3 oder: $[C_6H_7]$.

Mischungsgewicht: 43; Gasdichte: 43.

Syn. **Trityl.**

Dieses Radical ist im isolirten Zustande nur wenig bekannt. Es findet sich in dem Destillationsproducte der Boghead-Cannelkohle und tritt auch wahrscheinlich bei der Elektrolyse des Kaliumbutyrats auf. In seinen Verbindungen ist es das vollkommenste Analogon des Methyls und Aethyls. Es wurde beim Methyl bemerkt, dass dasselbe als eine Verbindung von 1 Mgt. Hydrium, mit dem Hydrocarbür: H_2C betrachtet werden kann, so dass es durch die auseinandergezogene Formel: $H(H_2C)$ bezeichnet werden könnte. Vergleicht man die Formeln des Aethyls: H_3C, H_2C oder H, H_2C, H_2C mit der des Methyls, so ergiebt sich, dass man zu ersterer gelangt, wenn man sich im Methyl das mit dem Hydrocarbür: H_2C vereinigte H selbst durch Methyl vertreten denkt. Ausserdem lässt sich aber die Formel des Aethyls auch als $H(H_2C)_2$ schreiben, wonach es als eine Verbindung von 1 Mgt. Hydrium mit 2 Mgtn. des Hydrocarbürs: H_2C zu betrachten wäre. Wird nun die Formel des Propyls mit der des Methyls verglichen, so sieht man, dass erstere erhalten wird, wenn man sich das Hydrium im Methyl durch Aethyl vertreten denkt, wonach sich in Rücksicht auf das oben Gesagte für das Propyl folgende auseinandergezogene Formeln geben lassen: $(H_5C_2)H_2C$; $(H_3C)H_2C$, H_2C; H, H_2C, H_2C_2, H_2C oder $H(H_2C)_3$; nach derselben wäre das Propyl also eine Verbindung von 1 Mgt. H mit 3 Mgtn. (H_2C).

a. Propyl und die elektronegativen Monode.

Propylchlorür: $(H_7C_3)Cl$; Chlorpropyl: $[C_6H_7Cl]$. Entsteht bei der Wechselwirkung von Propylen und Hydriumchlorür. Ist eine bei 40° siedende ätherisch riechende Flüssigkeit.

Propylcyanür: $(H_7C_3)(CN)$. Entsteht durch Destillation von Ammoniumbutyrat mit Phosphorpentoxyd. Wir werden auf diese interessante Reaction bei den betreffenden Ammoniumsalzen zurückkommen. Dass Propylcyanür is eine nach Bittermandelöl riechende, bei 148° siedende Flüssigkeit. Wird es mit Hydriumsalzen erhitzt, so liefert es das entsprechende Ammoniumsalz und Hydriumbutyrat: $(H_7C_3)(CN)$ u. HCl u. $2H_2O$ geb. $(H_4N)Cl$ u. $H(H_7C_4)O_2$. Mit Kaliumhydrat liefert es Ammoniak und Kaliumbutyrat: $(H_5C_3)(CN)$ u. H_2O u. KHO geb. H_3N u. $K(H_7C_4)O_2$.

b. Propyl und die elektronegativen Diode.

Propyloxür: $(H_7C_3)_2O$; ist bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Propylhydrat: $H(H_7C_3)$, O; Propylalkohol, Tritylalkohol: $[C_6H_8O_2]$;

ist ein Bestandtheil des aus den Weintrestern gewonnenen Fuselöls. Es ist eine angenehm riechende, bei 96° siedende Flüssigkeit und mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Mit Hydriumsulfat liefert es Hydro-Propylsulfat. Dieses entsteht ausserdem auch durch directe Vereinigung von Propylen: $(H_6\,C_3)$ und Hydriumsulfat. —

c. Propyl und die elektronegativen Triode.

Dihydro-Propylnitrür: $H_2\,(H_7\,C_3)$, N; Propylamin: $[C_6\,H_9\,N]$. Entsteht durch Einwirkung von Propyliodür auf Ammoniak. Verhält sich in seiner Reaction genau wie Ammoniak. — Vergleicht man die Formel des Dihydro-Propylnitrürs: $H_2\,(H_7\,C_3)\,N$ oder $H_9\,C_3\,N$ mit der des Trimethylnitrürs: $(H_3\,C)_3\,N$ oder $H_9\,C_3\,N$, so zeigt sich, dass beide Verbindungen isomer sind; allein aus ihrer rationellen Formel erklärt sich zur Genüge die Verschiedenheit der Eigenschaften beider Stoffe.

Die übrigen hier nicht erwähnten Verbindungen des Propyls sind, so weit man sie kennt, die vollkommenen Analoga der entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen. —

Butyl: $H_9\,C_4$; $[C_8\,H_9]$.

Mischungsgewicht: 57; Gasdichte: 57.

Syn. **Tetryl.**

Im isolirten Zustande wird das Radical bei der Elektrolyse des Kaliumvalerats: K $(H_9\,C_5)\,O_2$, und bei der Einwirkung von Kalium auf Butyliodür erhalten. Auch findet es sich unter den Destillationsproducten der Boghead-Cannelkohle. — Es ist eine ätherisch riechende, erst über 100° siedende Flüssigkeit.

Das Butyl lässt sich aus dem Methyl ableiten, wenn man annimmt, dass in ihm mit dem Hydrocarbür: $H_2\,C$ statt 1 Volum Hydrium 1 Volum Propyl verbunden ist. Seine auseinandergezogene Formel wird daher: $(H_7\,C_3)\,(H_2\,C)$ oder H $(H_2\,C)\,(H_2\,C)\,(H_2\,C)\,(H_2\,C)$ oder H $(H_2\,C)_4$.

a. Butyl und die elektronegativen Monode.

Butylchlorür: $(H_9\,C_4)$ Cl; ätherartig riechende, bei etwa 70° siedende Flüssigkeit.

Butyliodür: $(H_9\,C_4)$ I; bei 121° siedende Flüssigkeit. Entsteht bei der Einwirkung von Iod und Phosphor auf Butylhydrat.

Butylcyanür: $(H_9\,C_4)$ (C N). Ist eine bei 125° siedende Flüssigkeit. Wird durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Valeramid $(H_2\,N)\,(H_9\,C_5)$ O erhalten. — Mit Kaliumhydrat liefert es Ammoniak und Kaliumvalerat: $H_9\,C_4$ (C N) u. H_2O u. K H O giebt H_3N u. K $(H_9\,C_5)\,O_2$. —

b. Butyl und die elektronegativen Diode.

Butyloxür: $(H_9\,C_4)_2\,O$; Butyläther: $[C_8\,H_{10},\,O]$. Er entsteht bei der Einwirkung von Butyliodür auf Silberoxür.

Butylhydrat: H $(H_9 C_4)$ O; Butylalkohol: $[(C_8 H_9) O, H O]$; bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller übrigen Butylverbindungen. Es ist ein Bestandtheil mancher Fuselöle (welche sich bei der Gährung neben dem gewöhnlichen Weingeist bilden). Aus diesen Fuselölen wird es durch fractionirte Destillation gewonnen. Fuselartig und zugleich weinartig riechende Flüssigkeit, welche bei 109° siedet. Mit schmelzendem Kaliumhydrat liefert es Hydrium und Kaliumbutyrat: $(H_9 C_4)$ H, O u. K H O giebt 4 H u. K $(H_7 C_4) O_2$. Kalium und Butylhydrat giebt Hydrium und Kalium-Butyloxür: K$(H_9 C_4)$ O.

Butyl-Aethyloxür: $(H_9 C_4)$ $(H_5 C_2)$ O; entsteht bei der Wechselwirkung von Kalium-Butyloxür und Aethyliodür: K$(H_9 C_4)$ O u. $(H_5 C_2)$ I giebt K I u. $(H_9 C_4)$ $(H_5 C_2)$ O. —

Hydro-Butylsulfür: H$(H_9 C_4)$ S. —Butylmercaptan. Bei 88° siedende Flüssigkeit.

Hydro-Butylsulfat: H $(H_9 C_4)$, S O_4, Butylschwefelsäure. Mit Oxüren liefert es die entsprechenden butylhaltigen Sulfate.

Butylcarbonat: $(H_9 C_4)_2 C O_3$; Kohlensäure-Butyläther; er wird durch Wechselzersetzung von Silbercarbonat und Butyliodür bei 100° erhalten. Angenehm riechende, bei 190° siedende Flüssigkeit. —

Butylnitrat: $(H_9 C_4)$ N O_3. Wird durch Wechselzersetzung von Silbernitrat und Butyliodür erhalten. Bei 130° siedende Flüssigkeit.

c. Butyl und die elektronegativen Triode.

Dihydro-Butylnitrür: $H_2 (H_9 C_4)$, N; Butylamin. Wurde durch Behandlung von Butylcyanat mit Kaliumhydrat erhalten. — Verhält sich in seinen Reactionen genau wie Ammoniak. Die übrigen Verbindungen des Butyls erweisen sich, so weit sie bekannt sind, als die vollkommenen Analoga der Aethyl- und Methylverbindungen.

Amyl: $(H_{11} C_5)$; $[C_{10} H_{11}]$.

Syn: **Pentyl.**

Das Radical entsteht beim Erhitzen von Amyliodür mit Zinkamalgam, sowie bei der Elektrolyse des Kaliumcapronats: K $(H_{11} C_6) O_2$. Auch findet es sich unter den trocknen Destillationsproducten der Boghead-Cannelkohle. — Schwach ätherisch riechende, bei 155° siedende und bei —30° erstarrende Flüssigkeit. —

Wird die Formel des Amyls mit der vom Methyl verglichen, so zeigt sich, dass im Amyl statt des einen Volum Hydrium des Methyls: H, H_2C 1 Volum Butyl: $(H_8 C_4)$ enthalten ist. Die auseinandergezogene Formel des Amyls wäre daher: $(H_9 C_4)$ $(H_2 C)$ oder H $(H_2 C)_5$.

Durch Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Aethyliodür und Amyliodür wird Aethyl-Amyl: $(H_5 C_2)$ $(H_{11} C_5)$ erhalten, eine bei 88° siedende Flüssigkeit. In ähnlicher Weise soll Butyl-Amyl und Aethyl-Butyl erhalten werden.

a. Amyl und die elektronegativen Monode.

Amylchlorür: $(H_{11}\,C_5)\,Cl$. Bei 102° siedende Flüssigkeit.

Amyliodür: $(H_{11}\,C_5)\,I$. Bei 147° siedende Flüssigkeit. Wird durch Einwirkung von Iod und Phosphor auf Amylhydrat erhalten.

Amylcyanür: $(H_{11}\,C_5)\,(C\,N)$. Entsteht bei der Destillation eines Gemenges von Kaliumcyanür und Kalium-Amylsulfat. Bei 146° siedende Flüssigkeit. Liefert mit Kaliumhydrat Ammoniak und Kaliumcapronat: $(H_{11}\,C_5)\,(C\,N)$ u. H_2O u. KHO giebt H_3N u. $K\,(H_{11}\,C_6)\,O_2$. — Diese Reactionen, welche wir auch schon beim Methyl, Aethyl etc. kennen gelernt haben, sind besonders deshalb interessant, weil man auf diese Weise zu immer carbonreicheren Radicalen gelangt. So ist das Capronyl: $(H_{11}\,C_6)$ reicher an Carbon wie das Amyl: $(H_{11}\,C_5)$.

b. Amyl und die elektronegativen Diode.

Amyloxür: $(H_{11}C_5)_2O$; Amyläther: $[C_{10}\,H_{11},\,O]$. Es kann unter anderm durch Erhitzen von Amylhydrat mit Hydriumsulfat erhalten werden; ist eine bei 176° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch.

Durch Einwirkung von Methyliodür auf Kalium-Amyloxür entsteht Methyl-Amyloxür: $(H_3C)\,(H_{11}\,C_5)\,O$. Auf analoge Weise wurde das Aethyl-Amyloxür: $(H_5\,C_2)\,(H_{11}\,C_5)\,O$ dargestellt.

Amylhydrat: $H\,(H_{11}\,C_5),\,O$; Amylalkohol: $[C_{10}H_{11},\,O,\,H\,O]$. Es ist der Hauptbestandtheil des bei der Fabrikation des Kartoffel- und Kornbranntweins erhaltenen Nebenproducts, des gewöhnlichen Fuselöls. Um das Hydrat rein darzustellen, unterwirft man das mit Kalilauge gereinigte Fuselöl der fractionirten Destillation und fängt das bei 132° übergehende für sich auf. — Das Amylhydrat siedet bei 132°, hat einen widerlichen, zu Husten reizenden Geruch. Bei —23° erstarrt es. Seine Gasdichte ist 44. Also entspricht die Formel 2 Volumen des Gases.

Das Amylhydrat ist giftig. (Daher erklären sich die besonders übeln Folgen des Genusses von fuselhaltigem Branntwein).

Durch oxydirende Einflüsse geht es in Hydriumvalerit: $H\,(H_9\,C_5)\,O$ und Hydriumvalerat: $H\,(H_9\,C_5)\,O_2$ über.

Oxysalze des Amyls.

Amylsulfat: $(H_{11}\,C_5)_2\,S\,O_4$. Scheint noch nicht bekannt zu sein.

Hydro-Amylsulfat: $H\,(H_{11}\,C_5)\,S\,O_4$; Amylschwefelsäure: $[C_{10}\,H_{11}\,O,\,S\,O_3 + H\,O,\,S\,O_3]$. Entsteht beim Vermischen von Amylhydrat mit Hydriumsulfat; liefert mit Metalloxüren die entsprechenden amylhaltigen Sulfate: $Ca\,H\,O$ u. $H,\,(H_{11}\,C_5)\,S\,O_4$ giebt H_2O u. $Ca\,(H_{11}\,C_5)\,S\,O_4$.

Dieselben Salze entstehen auch, wenn die wässrige Lösung des Salzes mit elektropositiven Metallen in Berührung kommt: $H\,(H_{11}\,C_5)\,S\,O_4$ u. Zn giebt H u. $Zn\,(H_{11}\,C_5)\,S\,O_4$.

Das Calcium-Amylsulfat liefert bei der trocknen Destillation Amylen: $H_{10}\,C_5$.

Die amyl-haltigen Salze sind wenig beständig und liefern bei Gegenwart von Wasser leicht Amylhydrat; indem das Amyl aus dem Salz durch Hydrium deplacirt wird. Wir sehen überhaupt in demselben Verhältniss, als das Carbon im Vergleich mit dem Hydrium in den Radicalen zunimmt, die elektropositiven Eigenschaften derselben abnehmen.

Amylcarbonat: $(H_{11}\,C_5)_2\,C\,O_3$. Kohlensäure-Amyläther: $(C_{10}\,H_{11}\,O, C\,O_2]$; entsteht bei der Einwirkung von Carbonoxychlorid auf Amylhydrat. Angenehm ätherisch riechende, erst über 200° siedende Flüssigkeit.

Kalium-Amylsulfocarbonat: $K\,(H_{11}\,C_5)\,C\,(S_2\,O)$ entsteht auf ganz analoge Weise wie die entsprechende Aethylverbindung. Krystallisirt in gelben Schuppen, in Wasser löslich. Aus der Lösung scheidet sich beim Vermischen mit Hydriumsalzen das Hydro-Amylsulfocarbonat als ölige Flüssigkeit ab.

Amylsilicat: $(H_{11}\,C_5)_4\,Si\,O_4$. Entsteht durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Amylhydrat. Es ist eine bei 320° siedende Flüssigkeit.

Amylnitrat: $(H_{11}\,C_5)\,N\,O_3$; nach Wanzen riechende, bei 148° siedende Flüssigkeit. —

Amylnitrit: $(H_{11}\,C_5)\,N\,O_2$; bei 96° siedende Flüssigkeit. —

Dihydro-Amylphosphat: $H_2\,(H_{11}\,C_5), P\,O_4$. Entsteht beim Vermischen von Amylhydrat mit syrupartigem Hydriumphosphat. — Liefert mit den Oxüren die entsprechenden amylhaltigen Phosphate: $Me\,H, (H_{11}\,C_5)\,P\,O_4$ u. $Me_2\,(H_{11}\,C_5)\,P\,O_4$.

Amylcyanat: $(H_{11}\,C_5)\,(C\,N)\,O$. Wird durch Destillation eines Gemenges von Kaliumcyanat und Kalium-Amylsulfat dargestellt. Liefert mit Kaliumhydrat Dihydro-Amylnitrür: $(H_{11}\,C_5)\,(C\,N)\,O$ u. $2\,K\,H\,O$ geb. $K_2\,C\,O_3$ u. $H_2\,(H_{11}\,C_5)\,N$.

Mehrere Salze des Amyls, welche wir in der Folge noch kennen lernen werden, besitzen einen sehr angenehmen Geruch und werden deshalb in der Parfümerie etc. angewandt. — Das Amylhydrat, als Ausgangspunkt zur Darstellung derselben, ist daher neben theoretischem auch von technischem Interesse. —

c. Amyl und die elektronegativen Triode.

Dihydro-Amylnitrür: $H_2\,(H_{11}\,C_5)\,N$; Amylamin. Es entsteht ausser nach dem beim Amylcyanat erwähnten Process bei der Einwirkung von Amyliodür auf Ammoniak, bei der Destillation der Knochen etc. — Bei 95° siedende Flüssigkeit. Verhält sich in seinen Reactionen genau wie Ammoniak.

Ausserdem sind untersucht:

Methylamylphosphammoniumiodür: $((H_3\,C)_3\,(H_{11}\,C_5), P)\,I$

Aethyl-Amylphosphammoniumiodür $((H_5\,C_2)_3\,(H_{11}\,C_3), P)\,I$.

und die folgenden Verbindungen, von welchen genügen wird die Formeln anzugeben:

$((H_3\,C)_2\,(H_{11}\,C_5)_2, As)\,I$; — $((H_3\,C)_2\,(H_{11}\,C_5)_2, As)\,H, O$.

$(H_{11}\,C_5)_3\,Sb$ etc.

d. Amyl und Metalle.

Hydro-Amyl: H $(H_{11} C_5)$; Amylwasserstoff; wird bei der Einwirkung von Zink auf Amyliodür erhalten. Siedet bei 30° und erstarrt bei —24°.

Ausserdem ist noch das Zinkamyl: Zn $(H_{11} C_5)$ dargestellt worden.

Caproyl: $(H_{13} C_6)$ oder: $[C_{12} H_{13}]$.

Syn. **Hexyl.**

Es entsteht bei der Elektrolyse des Kaliumoenanthats: K $(H_{13} C_7)$ O; und findet sich im Steinkohlentheer; angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. —

Als auseinander gezogene Formeln könnten diesem Radical folgende beigelegt werden: $(H_{11} C_5)$ $(H_2 C)$ oder H $(H_2 C)_6$.

Die Verbindungen dieses Radicals sind, so weit man sie kennt, denen der bisher beschriebenen Radicale analog.

Es wird genügen folgende kurz zu berühren.

Caproylhydrat: H$(H_{13} C_6)$, O; Caproylalkohol. Ist in manchem Fuselöl enthalten. Siedet zwischen 148 und 151°.

Caproylnitrür: $(H_{13} C_6)_3$N; in Wasser unlösliche, bei 260° siedende Flüssigkeit.

Capryl: $(H_{17} C_8)$ oder: $[C_{16} H_{17}]$.

Syn. **Oktyl.**

Das Radical kann durch Einwirkung von Kalium auf das Chlorür erhalten werden.

Nach seiner auseinander gezogenen Formel: $(H_{15} C_7)$ $(H_2 C)$ liesse es sich als eine Verbindung von: H_2 C mit einem bis jetzt unbekanntem Radical: $(H_{15} C_7)$ betrachten oder als H $(H_2 C)_8$.

In seinen Verbindungen verhält es sich ganz wie die bisher besprochenen Radicale. Es werden daher hier nur folgende Verbindungen desselben erwähnt.

Caprylchlorür: $(H_{17} C_8)$ Cl; bei 170° siedende, nach Orangen riechende Flüssigkeit.

Caprylhydrat: H $(H_{17} C_8)$, O; Caprylalkohol; angenehm aromatisch riechende, bei 178° siedende Flüssigkeit. Entsteht bei der Destillation des Kaliumricinats (ricinölsaurem Kali) mit Kaliumhydrat. —

Dihydro-Caprylnitrür: H_2 $(H_{17} C_8)$ N; bei 170° siedende Flüssigkeit. Um es darzustellen lässt man Capryliodür in höherer Temperatur auf Ammoniak einwirken und zersetzt das so erzeugte Iodür durch Kaliumhydrat.

Ausserdem wurde noch Hydro-Capryl-Aethylnitrür H $(H_5 C_2)$ $(H_{17} C_8)$, N dargestellt.

Cetyl: $(H_{33} C_{16})$; oder: $[C_{32} H_{33}]$.

Dieses Radical ist im isolirtem Zustande noch nicht bekannt, aber von seinen Verbindungen sind viele wohl untersucht. Es findet sich im Wallrath.

Cetylchlorür: $(H_{33} C_{16})$ Cl; es entsteht bei der Einwirkung von

Phosphorchlorid auf das Hydrat; es ist eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. — Cetyliodür: $(H_{33}\,C_{16})$ I; farblose, bei 22° schmelzende Blättchen.

Cetyloxür: $(H_{33}\,C_{16})_2$ O; es entsteht durch Wechselzersetzung von Cetyliodür und Kalium-Cetyloxür. Bei 55° schmelzende krystallinische Masse, bei 300° ohne Zersetzung sublimirbar.

Cetylhydrat: H $(H_{33}C_{16})$, O; Cetylalkohol. Das Wallrath (Cetylpalmitinat), wird mit alkoholischer Kalilösung erhitzt und darauf Wasser zugefügt. Das entstandene Kaliumpalmitinat bleibt in Lösung, während sich das Cetylhydrat ausscheidet. — Es ist krystallinisch, bei 49° schmelzend; in Wasser ganz unlöslich.

Ausserdem sind noch folgende cetylhaltige Oxüre dargestellt: $K(H_{33}C_{16})O$; — (H_5C_2) $(H_{33}C_{16})$, O; — $(H_{11}\,C_5)$ $(H_{33}C_{16})$ O.

Cetylsulfür: $(H_{33}C_{16})_2$ S; silberglänzende, bei 57° schmelzende Blättchen. — Cetylsulfhydrat: H $(H_{33}\,C_{16})$, S; schmilzt bei 50° und bildet beim Erstarren zarte dendritische Krystalle.

Ausserdem ist noch das

Kalium-Cetylsulfat: K $(H_{33}\,C_{16})$ S O_4 und Kalium-Cetylsulfocarbonat: K $(H_{33}C_{16})$ C (S_2O) dargestellt. —

Tricetylamin: $(H_{33}\,C_{16})_3$ N; farblose, bei 39° schmelzende Nadeln. Entsteht beim Erhitzen von Cetyliodür und Ammoniak. Bildet mit Hydriumsalzen in Wasser unlösliche Salze.

Ceryl: $(H_{55}\,C_{27})$ oder: $[C_{54}H_{55}]$.

Dieses Radical findet sich im chinesischen Wachs, welches zum grössten Theil aus Cerylcerotylat besteht. Es ist von diesem Radical bis jetzt nur das Hydrat näher untersucht.

Cerylhydrat: H $(H_{55}\,C_{27})$, O. Weisse, wachsartige, bei 97° schmelzende Masse, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Es entsteht, wenn chinesisches Wachs mit Kaliumhydrat zusammengeschmolzen wird.

Melyl: $(H_{61}\,C_{30})$ oder: $[C_{60}H_{61}]$.

Syn. **Myricyl.**

Ist in dem in Alkohol unlöslichen Theil des Bienenwachses, dem Myricin (Melylpalmitinat) enthalten. Ausser dieser Verbindung ist nur das

Melylhydrat: H $(H_{61}\,C_{30})$ O näher bekannt. Es ist eine bei 85° schmelzende seidenglänzende Masse. Es tritt bei der Behandlung des Myricins mit Kaliumhydrat auf.

Vergleicht man die bisher besprochenen als elektropositive Radicale auftretenden Hydrocarbüre, so findet man, dass sich jedes folgende von dem vorhergehenden (wenn man von den Lücken, welche am Ende der Reihe auftreten, absieht) durch ein Mehr von 1 Mgt. des Hydrocarbürs: H_2 C unterscheidet, so

dass sich sämmtliche Radicale durch die generelle Formel $H(H_2C)_n$ bezeichnen lassen. Solche Verbindungen, welche sich so in eine Reihe anordnen lassen, dass das folgende Glied von dem vorhergehenden um ein Bestimmtes verschieden ist, nennt man homolog.

Wir werden im Folgenden noch auf mehrere derartige Reihen stossen.

Obgleich sich die elektropositiven Radicale, wie so eben erwähnt, durch die generelle Formel $H(HC)_n$ geben lassen, so ist doch dadurch nur sehr wenig der Charakter dieser Verbindung ausgedrückt. Viel deutlicher möchte derselbe hervortreten, wenn man vom Methyl: $H(H_2C)$ ausgehend alle folgenden als Verbindungen des Hydrocarbürs: H_2C mit dem vorhergehenden Radikal betrachtet. In dem Methyl wäre mit dem Hydrocarbür 1 Mgt. des elektropositiven Hydriums verbunden, dessen elektropositiver Charakter aber durch das Hydrocarbür theilweise neutralisirt ist, so dass das ganze Radical weniger elektropositiv ist als das Hydrium für sich allein wäre. Tritt nun dieses Radical mit dem Hydrocarbür: H_2C zusammen, wodurch das Aethyl: $((H, H_2C)\,H_2C)$ entstünde, so erklärte sich, warum dieses nun seinerseits weniger elektropositiv ist als das Methyl und so fort bis zum Capryl oder Melyl. — In dem Methyl sind auf 1 Mgt. Carbon 3 Mgte. Hydrium enthalten, in dem Melyl: $H_{61}C_{30}$ dagegen sind auf 1 Mgt. Carbon nahezu nur 2 Mgte. Hydrium enthalten; und es zeigt sich, dass bei diesem die elektropositiven Eigenschaften schon auffallend zurücktreten, so dass es sich zum Methyl ungefähr wie das Silber zum Kalium verhalten möchte.

B. Elektronegative monodige Radicale der Formel: $H_{2n-1}C_n$.

(Acetylreihe.)

Es wurde oben Seite 752 schon erwähnt, dass das Methylhydrat durch gewisse oxydirende Einflüsse unter Wasserbildung in eine Substanz übergeht, welche alle Eigenschaften der gewöhnlichen Hydriumsalze besitzt. Diese Substanz werden wir im Folgenden unter dem Namen Hydriumformiat: $H(HC)O_2$ näher kennen lernen. Die Bildung desselben lässt sich durch folgendes Schema geben:

$$H(H_3C_2)\,O \text{ u. } 2\,O \text{ geb. } H_2O \text{ u. } H(HC)\,O_2;$$

oder wenn für das Methyl die auseinander gezogene Formel: $(H(H_2C))$ gesetzt wird:

$$H(H(H_2C))\,O \text{ u. } 2\,O \text{ geb. } H_2O \text{ u. } H(HC)\,O_2.$$

Nehmen wir nun an, die Reaction erstrecke sich zunächst bloss auf die 2 Mgte. Hydrium in dem Hydriumcarbür: H_2C, indem sich dieselben mit 1 Mgt. Oxygen zu Wasser vereinigen, so bliebe mit dem Hydrium des Radicals nur noch der elektronegative Bestandtheil, das Carbon, zu HC vereinigt; und es resultirte die Verbindung: $H(HC)O$; diese ist jedoch, obgleich sie höchstwahrscheinlich darstellbar ist, noch nicht für sich bekannt, indem sie unter Aufnahme von Oxygen sogleich in das Hydriumformiat übergeht.

Lässt man unter gewissen Bedingungen auf das Aethylhydrat Oxygen einwirken, so entsteht eine Verbindung der Formel: $H(H_3C_2)\,O$. Diese Verbindung wird gewöhnlich Aldehyd genannt, wir werden sie jedoch Hy-

driumacetit nennen. Die Entstehung dieser Verbindung erklärt sich, wenn wir die auseinander gezogene Formel des Aethyls anwenden aus folgendem Schema:

$$H\ ((H_3C)\ (H_2C))\ O\ \text{u.}\ O\ \text{giebt}\ H_2O\ \text{u.}\ H\ ((H_3C)\ C)\ O.$$

Es mag hier einstweilen erwähnt sein, dass die oben besprochene Verbindung der Formel: $H\ (H\ C)\ O$, welche für sich noch nicht bekannt ist, welche aber als Uebergangsstufe des Methylhydrats in das Hydriumformiat: $H\ (H\ C)\ O_2$ betrachtet werden könnte, das Analogon des Hydriumacetits ist, und daher Hydriumformiit genannt werden könnte.

Das Hydriumacetit geht durch Oxygenaufnahme in Hydriumacetat: $H(H_3C_2)O_2$ über. Es bildet sich daher dieser Körper fast stets neben dem Hydriumacetit, wenn das Aethylhydrat oxydirenden Einflüssen unterworfen wird. Die Reaction lässt sich dann, bei Anwendung der auseinandergezogenen Formel für das Aethyl, durch folgendes Schema versinnlichen:

$$H\ ((H_3C)\ (H_2C))\ O\ \text{u.}\ 2\ O\ \text{geben}\ H_2O\ \text{u.}\ H\ ((H_3C)\ C)\ O_2.$$

Es liesse sich also auch hier denken, dass zunächst 1 Mgt. Oxygen mit den 2 Mgtn. Hydrium des Hydrocarbürs: $H_2\ C$ in Verbindung tritt, so dass der elektronegative Bestandtheil desselben mit dem Methyl vereinigt bleibt und die Verbindung einen elektronegativen Charakter erhält.

Vergleichen wir nun zunächst nur das Hydriumformiat: $H\ (H\ C)\ O_2$ und das Hydriumacetat: $H\ (H_3\ C_2)\ O_2$ mit den Monodiodsalzen der generellen Formel: $Me,\ X\ O_2$, worin X das elektronegative intermediäre Glied bedeuten soll, so ergiebt sich, dass den beiden Hydrocarbüren: $(H\ C)$ u. $(H_3\ C_2)$ in dem Formiat u. Acetat die Function des intermediären Gliedes der gewöhnlichen Salze der Formel: $Me, X\ O_2$ zukommt, und diese Hydrocarbüre sind daher, obgleich noch nicht im isolirten Zustande bekannt, als elektronegative Radicale aufzufassen. Wir werden das Radical: $H\ C$ Formyl und das Radical: $(H_3\ C_2)$ Acetyl nennen.

Gehen wir nun auf die Entstehung des Hydriumformiats und -acetats zurück, so zeigt sich, dass das elektronegative Formyl aus dem Methyl durch Verlust der 2 Mgte. Hydrium im Hydrocarbür: $H_2\ C$ hervorgeht und ebenso dass das Acetyl aus dem Aethyl durch Verlust der 2 Mgte. Hydrium des Hydrocarbürs: $H_2\ C$ hervorgeht, wie sich diess durch folgende Gleichungen veranschaulichen lässt:

$$H\ (H_2C) - 2\ H = H\ C$$
$$(H_3C)\ (H_2C) - 2\ H = (H_3C)\ C.$$

Es wird sich nun in der Folge herausstellen, dass jedem der elektropositiven Radicale ein elektronegatives entspricht, welches stets 2 Mgte. Hydrium weniger enthält als das elektropositive. Giebt man den elektropositiven Radicalen die generelle Formel: $H_{2n+1}\ C_n$, so wird die generelle Formel der elektronegativen Radicale: $H_{2n-1}\ C_n$, oder giebt man den elektropositiven Radicalen die auseinander gezogene generelle Formel: $((H_{2n+1}\ C_n)\ H_2\ C)$ so wird die der elektronegativen Radicale: $((H_{2n+1}\ C_n)\ C)$.

Die elektronegativen Radicale bilden eine ähnliche Reihe wie die elektropositiven; und zwar ist diese Reihe noch vollständiger erforscht, als die oben

besprochene, da man Verbindungen von elektronegativen Radicalen kennt, deren entsprechende elektropositive Radicale noch unbekannt sind.

Es folgen hier die wichtigsten der elektronegativen Radicale und zum Vergleich steht ihnen das entsprechende elektropositive Radical gegenüber:

	$((H_{2n+1}\,C_n)\,(H_2C))$				$((H_{2n+1}\,C_n)\,C)$		
Methyl:	$(H_3\,C)$	od.	$((H\,(H_2\,C))$	Formyl:	$(H\,C)$	od.	(H, C)
Aethyl:	$(H_5\,C_2)$	,,	$((H_3\,C)\,(H_2\,C))$	Acetyl:	$(H_3\,C_2)$	,,	$((H_3\,C)\,C)$
Propyl:	$(H_7\,C_3)$	,,	$((H_5\,C_2)\,(H_2\,C))$	Propionyl:	$(H_5\,C_3)$	,,	$((H_5\,C_2)\,C)$
Butyl:	$(H_9\,C_4)$	,,	$((H_7\,C_3)\,(H_2\,C))$	Butyryl:	$(H_7\,C_4)$	,,	$((H_7\,C_3)\,C)$
Amyl:	$(H_{11}\,C_5)$	,,	$((H_9\,C_4)\,(H_2\,C))$	Valeryl:	$(H_9\,C_5)$	,,	$((H_9\,C_4)\,C)$
Caproyl:	$(H_{13}\,C_6)$	,,	$((H_{11}\,C_5)\,(H_2\,C))$	Capronyl:	$(H_{11}\,C_6)$	,,	$((H_{11}\,C_5)\,C)$
Capryl:	$(H_{17}\,C_8)$	,,	$((H_{15}\,C_7)\,(H_2\,C))$	Capricyl:	$(H_{15}\,C_8)$	,,	$((H_{15}\,C_7)\,C)$
				Pelargyl:	$(H_{17}\,C_9)$	,,	$((H_{17}\,C_8)\,C)$
				Lauryl:	$(H_{23}\,C_{12})$	,,	$((H_{23}\,C_{11})\,C)$
Cetyl:	$(H_{33}\,C_{16})$	,,	$((H_{31}\,C_{15})\,(H_2\,C))$	Palmityl:	$(H_{31}\,C_{16})$	,,	$((H_{31}\,C_{15})\,C)$
				Stearyl:	$(H_{35}\,C_{18})$	,,	$((H_{35}\,C_{17})\,C)$
Ceryl:	$(H_{55}\,C_{27})$	,,	$((H_{53}\,C_{26})\,(H_2\,C))$	Cerotyl:	$(H_{53}\,C_{27})$	,,	$((H_{53}\,C_{26})\,C)$
Melyl:	$(H_{61}\,C_{30})$	,,	$((H_{59}\,C_{29})\,(H_2\,C))$	Melissyl:	$(H_{59}\,C_{30})$	,,	$((H_{59}\,C_{29})\,C)$.

Wie sich die Zusammensetzung der elektropositiven Radicale durch die generelle Formel: $H\,(H_2\,C)_n$, so lässt sich die der elektronegativen durch die generelle Formel: $H\,C\,(H_2\,C)_n$ geben; wonach sich jedes folgende Glied in der Reihe von dem vorhergehenden durch ein Mehr von: $H_2\,C$ unterscheidet. Es bilden also auch die elektronegativen Radicale eine homologe Reihe.

Vergleichen wir nun noch die Formel des Radicals Formyl: $(H\,C)$ mit der Formel des Melissyls: $(H_{59}\,C_{30})$, so zeigt sich, dass in letzterer auf das Carbon nahezu noch einmal so viel Mgte. Hydrium enthalten sind, als in ersterer. Das Formyl hat ausgesprochene elektronegative Eigenschaften, beim Melissyl verschwinden dieselben so gut wie ganz; und so sehen wir also auch hier, dass in demselben Maasse, in welchem der Gehalt an Carbon zu oder abnimmt, das Radical elektronegativere oder -positivere Eigenschaften zeigt.

Formyl:

$(H\,C)$ * oder: $[C_2 H]$.

Die einzigen Verbindungen dieses Radicals, welche man bisher kennt, sind Salze, in welchen dasselbe als intermediäres Glied angenommen werden muss.

Hydriumformiat: $H\,(H\,C)\,O_2$; Ameisensäure: $[C_2 H O_3, H O]$; *Acidum*

* Man könnte die elektronegativen und elektropositiven Radicale dadurch auszeichnen, dass man über die erstern das Zeichen — über die letztern das Zeichen + setzt: $(H\,\overline{C})$; $(H_3\,\overset{+}{C})$. Diess ist jedoch überflüssig, sobald man sich erinnert, dass in den elektropositiven Radicalen die Anzahl der Mischungsgewichte Hydrium stets um eine grösser ist als die doppelte Anzahl der Mischungsgewichte Carbon, während in den elektronegativen Radicalen die Anzahl der Mischungsgewichte Hydrium stets um eins kleiner ist als die doppelte Anzahl der Mischungsgewichte Carbon.

formicicum. Dieses Salz bildet sich, wie schon bemerkt, wenn das Methylhydrat oxydirenden Einflüssen ausgesetzt wird: H (H_3C) O u. 2 O giebt H_2O u. H (H C) O_2. (Um diese Umbildung zu zeigen, bedeckt man zwei Schälchen von welchen das eine das Methylhydrat, das andere Platinschwarz enthält, mit einer Glasglocke. Schon nach kurzer Zeit macht sich der stechende Geruch der Ameisensäure kenntlich, und hat man zugleich unter die Glocke einen Streifen feuchtes Lackmuspapier gebracht, so beginnt bald Röthung desselben). — Wird Hydriumcyanür H (C N) mit wässrigem Hydriumsulfat behandelt, so resultirt Ammoniumsulfat und Hydriumformiat: H (C N) u. 2 H_2 O u. $H_2S O_4$ giebt (H_4N) H S O_4 u. H (H C) O_2. —

Ausserdem bildet sich das Hydriumformiat beim Erhitzen von Hydriumoxalat (Oxalsäure): H_2 (C_2) O_4 giebt H (H C) O_2 u. C O_2. Diese Zersetzung geht besonders gut von statten, wenn das Oxalat mit Glycerin vermengt ist; deren Wirkungsweise jedoch noch nicht bekannt ist. Das Gycerin selbst nimmt an der Reaction scheinbar keinen Antheil. —

Eine höcht interessante Bildungsweise des Radicals ist folgende: wirkt Carbonoxyd bei 100° längere Zeit (70 Stunden) auf Kaliumhydrat ein, so vereinigen sich beide Stoffe gerade auf zu Kaliumformiat: C O u. K H O giebt K (H O) O_2. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass das Kaliumformiat mit Hydriumsalzen ein Hydriumformiat liefert.

Ausserdem ist das Hydriumformiat ein Oxydationsproduct sehr vieler organischer Stoffe, so der eiweissartigen Stoffe, des Leims, Zuckers etc. (Entweder werden diese Stoffe mit Chromsäure oder mit Schwefelsäure und Braunstein in Destillationsapparaten erhitzt).

Ferner bildet sich das Hydriumformiat bei dem Lebensprocess der Thiere. Es findet sich im Schweisse und vielen thierischen Säften. In ganz erheblicher Menge tritt es in den Ameisen auf und hat daher auch seinen Namen; ebenso in den Giftdrüsen gewisser Insecten, in den Haaren der Processionsraupe. Auch im Pflanzenreich kommt das Hydriumformiat vor, so in den Brennnesseln, in den Fichtennadeln. Es findet sich endlich auch in einigen Mineralwässern und Mineralmooren; hier als Oxydationsproduct verwesender organischer Substanzen.

Die bequemste Methode der Darstellung ist jedenfalls die aus Oxalsäure unter Anwendung von Glycerin. — Früher wurde das Hydriumformiat ausschliesslich durch Destillation der Waldameisen mit Wasser dargestellt. Ganz frei von Wasser erhält man das Salz durch Wechselzersetzung von Bleiformiat und Hydriumsulfür: 2 Pb (H C) O_2 u. H_2S giebt Pb_2S u. 2 H (H C) O_2.

Das Hydriumformiat ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose stechend riechende Flüssigkeit, von 1,25 specifischem Gewicht, welche unter 0° krystallinisch erstarrt und bei 99° siedet. Die Dichte des Gases wurde als 30,8 gefunden. Die 2 Vole. Hydrium, das 1 Vol. Carbon und die 2 Vole. Oxygen: $H_2C O_2 = 46$ wären in der Verbinduug demnach ungefähr auf $1\frac{1}{2}$ Volum condensirt. Diese Ausnahme möchte jedoch verschwinden, wenn die Dichte des Gases bei höherer Temperatur bestimmt wird, wie diess bei dem weiter unten zu beschreibenden Hydriumacetat der Fall ist. — Das Hydrium-

formiat hat einen stark ätzend sauern Geschmack, und auf die Haut gebracht, ruft es Röthung und Blasen hervor.

Beim Erwärmen mit Hydriumsulfat spaltet es sich gerade auf in Hydriumoxür und Carbonmonoxyd: H (H C) O_2 u. H_2SO_4 giebt $H_2SO_4 + H_2O$ u. CO.

Mit leicht reducirbaren Stoffen in Berührung liefert es Carbondioxyd und Wasser. Auf diese Weise können mehrere der electronegativen Metalle aus ihren Salzen abgeschieden werden. Hydrargidchlorür: Hy Cl führt es in Hydrargochlorür: (Hy_2) Cl über.

Mit den elektropositiven Metallen liefert es unter Entwicklung von Hydrium die entsprechenden Salze; und ebenso mit den Oxüren, hier aber unter Wasserbildung.

Ammoniumformiat: (H_4N) (H C) O_2; ameisensaures Ammoniak: $[(H_4N)O, C_2HO_3]$; krystallisirt in rectangulären Säulen. Das Salz schmilzt bei 120°. Beim raschen Erhitzen spaltet es sich gerade auf in Hydriumcyanür (Blausäure) und Wasser: (H_4N) (H C) O_2 giebt 2 H_2O u. H (C N). Solche Verbindungen, welche aus den Ammoniumsalzen durch Abscheidung von 2 Mgtn. Wasser hervorgehen, führen den allgemeinen Namen Nitrile. Demnach wäre das Hydriumcyanür das Nitril des Hydriumformiats. — Wir werden die Nitrile einfach als Cyanüre betrachten. Nitrile.

Kaliumformiat: K (H C) O_2; ameisensaures Kali: $[KO, C_2HO_3]$; krystallisirt in 4seitigen Säulen, jedoch nur sehr schwierig. — Natriumformiat: Na (H C) $O_2 + H_2O$; rhombische Tafeln oder Prismen. Ausserdem kennt man noch Salze der Formeln: K (H C) O_2 + H (H C) O_2 und Na (H C) O_2 oder $K_{1/2}H_{1/2}$ (H O) O_2 und $Na_{1/2}$, (H C) O_2. Sie schmecken sauer und werden daher saure Salze genannt.

Bleiformiat: Pb (H C) O_2; essigsaures Bleioxyd. Ist in kaltem Wasser schwer löslich, aus der heissen Lösung krystallisirt es in glänzenden Nadeln aus. (Es ist das Material zur Darstellung des reinen Hydriumformiats).

Methylformiat:* (H_3C) (H C) C_2; Ameisensäure-Methyläther: $[C_2H_3O, C_2HO_3]$. Dieses Salz wird durch Destillation eines Gemenges von Hydro-Methylsulfat und Natriumformiat erhalten. Aetherisch riechende bei 36 bis 38° siedende Flüssigkeit; leichter, als Wasser und mit demselben nicht mischbar. Die Dichte des Gases ist 30; die Formel entspricht daher, wie es die Regel verlangt 2 Volumen; $\frac{(H_3C)\ (H\ C)\ O_2}{2} = \frac{60}{2} = 30.$

Aethylformiat: (H_5C_2) (H C) O_2; Ameisensäure-Aethyläther: $[C_4H_5O, C_2HO_3]$. Wird durch Destillation von Natriumformiat, Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Bei 54° siedende Flüssigkeit von 0,9 specifischem Gewicht. Die Dichte des Gases ist: 37. Es entspricht also die Formel 2 Vo-

* Diejenigen Salze, welche ein elektropositives, aus Hydrium und Carbon bestehendes Radical, und als intermediäres Glied ein elektronegatives Radical enthalten, werden, obgleich ohne allen Grund, als in ihrem Charakter von den eigentlichen Salzen verschieden betrachtet und Ester genannt.

lumen des Gases; denn (H_5C_2) $(H\,C)\,O_2 = 74$. Das Salz riecht ähnlich wie Rum oder Arak. Mit Kaliumhydrat behandelt liefert es Kaliumformiat und Aethylhydrat: K H, O u. (H_5C_2) $(H\,C)$ O_2 giebt K $(H\,C)$ O_2 u. (H_5C_2) H, O. Findet in der Fabrikation von künstlichem Rum und Arak Verwendung.

Amylformiat: $(H_{11}C_5)$ $(H\,C)$ O_2; bei 116° siedende Flüssigkeit von 0,87 specifischem Gewicht; hat einen angenehmen Obstgeruch.

Acetyl:

(H_3C_2) oder: $((H_3C)\,C)$ oder: $[C_4H_3]$.

Dieses Radical verhält sich zum Aethyl, wie das Formyl zum Methyl:

$$(H\,(H_2C)) - 2\,H = (H\,C)$$
$$((H_3C)\,(H_2C)) - 2\,H = ((H_3C)\,C) = (H_3C_2).$$

Es entsteht, wenn gewisse Aethylverbindungen oxydirenden Einflüssen unterworfen werden.

Verbindungen des Radicals mit den elektronegativen Monoden sind noch nicht bekannt.

Acetyloxyd: $(H_3C_2)_2O_3$; Essigsäureanhydrid, wasserfreie Essigsäure: $[C_4\,H_3\,O_3]$; wird durch Einwirkung von Acetyloxychlorid auf Natriumacetat nach folgendem Schema erhalten: $(H_3\,C_2)_2$ $(O_2\,Cl_2)$ u. 2 Na (H_3C_2) O_2 geben 2 Na Cl u. 2 $(H_3C_2)_2\,O_3$.

Ausserdem tritt es noch bei der Wechselwirkung von Natriumacetat und Phosphoroxychlorid auf. — Es ist eine bei 137,5° siedende Flüssigkeit von 1,07 specifischem Gewicht. Die Dichte des Gases ist: 51, die 13 Volume der gasigen Bestandtheile sind daher auf 2 Volume condensirt: $\frac{(H_3\,C_2)_2\,O_3}{2} = \frac{102}{2} = 51$.

Mit Wasser nicht mischbar, vereinigt sich aber nach und nach mit demselben zu Hydriumacetat: $(H_3\,C_2)_2\,O_3$ u. H_2 O giebt 2 H $(H_3\,C_2)$ O_2. Mit Ammoniak liefert es das sogenannte Acetamid (Siehe weiter unten).

Acetyloxychlorid: $(H_3\,C_2)$ O Cl; Chloracetyl: $[C_4\,H_3\,O,\,Cl]$. Es entsteht bei der Wechselwirkung von Hydriumacetat und Phosphorpentachlorid: H (H_3O_2) O_2 u. P Cl_5 geben H Cl u. P Cl_3O u. (H_3C_2) O Cl, oder besser durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Natriumacetat:

$$3\,Na\,(H_3C_2)\,O_2 \text{ u. } P\,Cl_3\,O \text{ geb. } Na_3P\,O_4 \text{ u. } 3\,(H_3C_2)\,O\,Cl.$$

Es ist eine bei 55° siedende Flüssigkeit von 1,125 specifischem Gewicht. Die Dichte des Gases ist: 39,2. Es entspricht daher die Formel, wie es die Regel verlangt, 2 Volumen des Gases. Zugleich geht aus der Dichte des Gases hervor, dass die Verbindung als Acetyltrichlorid, in welchem 2 Mgte. des monodigen Chlors durch 1 Mgt. des diodigen Oxygens vertreten sind, betrachtet werden muss. Das Acetyltrichlorid: $(H_3\,C_2)$ Cl_3 ist noch nicht bekannt. — Die Flüssigkeit raucht schwach an der Luft und reizt zu Husten und Thränen. In Wasser sinkt sie unter, zersetzt sich mit demselben jedoch, Hydriumchlorür und Hydriumacetat bildend. — Auf sein Verhalten zu Ammoniak werden wir weiter unten zurückkommen.

Acetate. Ihre generelle Formel ist: M (H_3C_2) O_2. Sie finden sich sowohl im Pflanzen- als auch im Thierreich.

Hydriumacetat: H (H_3C_2) O_2. Essigsäurehydrat: $[C_4H_3O_2, HO]$; Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*. Dieses Salz entsteht auf verschiedene Weise, vor Allem aus Weingeist durch die Einwirkung von Oxygen. Bei dieser Reaction bildet sich zunächst das weiter unten beschriebene Hydriumacetit, welches aber durch Oxygenaufnahme sogleich in Hydriumacetat übergeht:

H (H_5C_2) O u. O giebt H_2O u. H (H_3C_2) O

H (H_3C_2) O u. O giebt H (H_3C_2) O_2.

Die Ueberführung des Hydrats in das Acetat geht jedoch nur unter Vermittlung gewisser anderer Stoffe vor sich. Sehr energisch in dieser Beziehung wirkt Platinschwamm oder Platinschwarz und zwar durch das auf seiner Oberfläche condensirte Oxygen, wenn es mit dem flüssigen Hydrat oder seinen Dämpfen in Berührung kommt. — Das reine Aethylhydrat verändert sich an der Luft nicht, die verdünnte wässrige Lösung geht aber nach und nach in das Acetat über, besonders dann, wenn eiweissartige Materien zugegen sind, aus welchen die sogenannten Essigfermente hervorgehen. Wir werden auf die Darstellung des wässrigen Hydriumacetats, des gewöhnlichen Essigs, weiter unten zurückkommen. — Ausserdem bildet sich das Acetat noch bei der trocknen Destillation der meisten organischen Stoffe, so des Holzes (Holzessig), bei der Fäulniss und der Oxydation eiweissartiger Substanzen.

Das reine Hydriumacetat erhält man durch Destillation von Kaliumacetat mit Hydriumsulfat: 2 K (H_3C_2) O_2 u. $H_2S\,O_4$ giebt $K_2S\,O_4$ u. 2. H (H_3C_2) O_2; oder durch Wechselzersetzung von Hydriumsulfür und Bleiacetat.

Das Hydriumacetat ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, welche aber schon bei 17⁰ krystallinisch erstarrt (daher der Name Eisessig) und bei 119⁰ siedet. Das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist 1,063. die Dichte des Gases ist 30; es entspricht daher die Formel 2 Volumen des Gases: $\frac{H\,(H_3C_2)\,O_2}{2} = \frac{60}{2} = 30$.

Das Hydriumacetat verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur und riecht angenehm sauer (Essiggeruch). In verdünnter wässriger Lösung schmeckt es rein sauer und zieht, im reinen Zustand auf die Haut gebracht, Blasen. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an und lässt sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen. Beim Vermischen mit Wasser nimmt bis zu einem gewissen Grad das specifische Gewicht zu. Es entspricht dann die Mischung der Formel: H (H_3C_2) O_2 + H_2 O.

Der gewöhnliche Essig ist verdünntes wässriges Hydriumacetat mit gewissen Beimengungen. — Das Verhalten des Hydriumacetats zu den elektropositiven Metallen und Oxüren ergiebt sich aus folgenden Schematen: H (H_3C_2) O_2 u. Me giebt Me (H_3C_2) O_2 u. H; 2 H (H_3C_2) O_2 u. Me_2 O giebt H_2O u. 2 Me (H_3C_2) O_2. Das reine Hydriumacetat ist ein Lösungsmittel für manche Stoffe, wie Harze, eiweissartige Stoffe etc.

Essig. Er entsteht durch die sogenannte Essiggährung aus weingeist-

haltigen Flüssigkeiten, wie Wein, Korn- und Kartoffelbranntwein und Bier. Früher liess man auf diese Flüssigkeiten in offnen Gefässen in geheizten Räumen einfach die Luft einwirken. In neuerer Zeit beschleunigt man die Essigbildung dadurch, dass man die weingeistige Flüssigkeit durch ein mit Buchenholzhobelspänen gefülltes Fass, in welchem zugleich für Luftströmung gesorgt ist, sickern lässt (Schnellessigfabrikation).

Der gewöhnliche Essig enthält gegen 3 Procent Hydriumacetat; ausser diesem kommt sogenannter Doppelessig im Handel vor, welcher bis 10 Procent enthält.

In dem Essig bildet sich mit der Zeit eine Schimmelpflanze (*Mycoderma aceti*). Sie wird gewöhnlich Essigmutter genannt. Mit der Bildung derselben nimmt der Gehalt des Essigs an Säure ab.

Der Holzessig wird aus den Producten der trocknen Destillation des Holzes, so auch bei der Holzgasbereitung, gewonnen.

Ammoniumacetat: $(H_4 N) (H_3 C_2) O_2$; essigsaures Ammoniak: $[(H_4 N) O, C_4 H_3 O_3]$; es ist ein krystallinisches in Wasser sehr leicht lösliches Salz. Die Lösung des Salzes findet in der Medicin unter dem Namen *Liquor Mindereri* Anwendung. Mit Phosphorpentoxyd erhitzt liefert es Methylcyanür: $(H_4 N) (H_3 C_2) O_2$ u. $2 P_2 O_5$ giebt $4 H P O_3$ u. $(H_3 C) (C N)$. Das Methylcyanür wird daher auch als das Nitril der Essigsäure betrachtet. (Siehe oben Seite 779).

Kaliumacetat: $K (H_3 C_2) O_2$; zerfliessliches, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Salz. —

Natriumacetat: $Na (H_3 C_2) O_2$; essigsaures Natron: $[Na O, C_4 H_3 O_3]$. Es krystallisirt in prismatischen Krystallen mit 3 Mgtn. Wasser, welche an der Luft durch Verwitterung entweichen. Dieses Salz wird auch durch Synthese erhalten, und zwar durch Einwirkung von Carbondioxyd auf Natriummethyl in höherer Temperatur: $Na (H_3 C)$ u. $C O_2$ giebt $Na ((H_3 C) C) O_2$ oder $Na (H_3 C_2) O_2$.

Bleiacetat: $Pb (H_3 C_2) O_2$; essigsaures Bleioxyd: $[Pb O, C_4 H_3 O_3]$. Es entsteht aus dem nächstfolgenden Salz durch Entwässern. Gegen 280° ist es flüssig und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In stärkerer Hitze zersetzt sich das Salz; es entwickelt sich Hydriumacetat und Methylacetit (Aceton). Als Rückstand bleibt sehr fein zertheiltes leicht verbrennliches Blei.

Diblei-Dihydriumacetat: $Pb_2 H_2 (H_3 C_2)_2 O_5 + 2 H_2 O$; neutrales essigsaures Bleioxyd: $[Pb O, C_4 H_3 O_3 + 3 H O)$; Bleizucker; *Saccharum Saturni*. Dieses Salz schiesst aus der concentrirten Lösung des vorigen Salzen in grossen durchsichtigen 4seitigen Prismen an. Es hat einen anfangs süsslichen, hintennach metallischen Geschmack. Auch in Weingeist löslich. — Die wässrige Lösung wird durch Carbondioxyd unter Bildung von Bleicarbonat theilweise zersetzt; in der wässrigen Lösung möchte Bleidihydriumacetat: $Pb H_2 (H_3 C_2) O_3$ anzunehmen sein. — Das Salz verwittert an der Luft und ist giftig. Es findet als Arzneimittel und in der Technik, besonders in der Farbenfabrikation ausgedehnte Anwendung. — Der Bleizucker wird fabrikmässig aus Bleiglätte und Essig dargestellt.

Tribleiacetat: $Pb_3\ (H_3\ C_2)\ O_3$; zweifach-basisch-essigsaures Bleioxyd: [$Pb\ O,\ C_4\ H_3\ O_3,\ 2\ Pb\ O$]. Es entsteht beim Kochen einer Bleizuckerlösung mit Bleioxür oder Bleihydrat. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich bei Zugabe von Weingeist in glänzenden Nadeln aus. Die Lösung des Salzes reagirt stark alkalisch und führt gewöhnlich den Namen Bleiessig. Findet in der Medicin als äusseres Heilmittel Anwendung. Die verdünnte Lösung ist das sogenannte Goulard'sche Wundwasser. —

Die Zusammensetzung dieses Salzes sowie des vorigen zeigt, dass dem Acetyl sowie den übrigen elektronegativen Radicalen ein ähnlicher triodiger Charakter zukommt wie dem Phosphor, Arsen etc. Die Acetate können daher als Analoga der Phosphite betrachtet werden: Die Acetate Analoga der Phosphite.

$Pb\ (H_3 C_2)\ O_2$	$Me\ P\ O_2$
$Pb_3\ (H_3 C_2)_2 O_3$	$Me_3 P\ O_3$
$Pb_2 H_2\ (H_3 C_2)_2 O_5$	$Me_4 P_2 O_5$.

Diese Anologie wird sich auch bei den Kupfersalzen des Acetyls herausstellen.

Ausser den besprochenen basischen Bleisalzen sind noch einige andere dargestellt. —

Kupferacetat: $Cu\ (H_3 C_2)\ O_2$; essigsaures Kupferoxyd: [$Cu\ O,\ C_4 H_3 O_3$]. Hinterbleibt, wenn das folgende Salz auf 140° erwärmt wird. Beim Erhitzen auf 260° entweicht Hydriumacetat; bei 270° treten weisse Nebel auf, welche sich zu Flocken condensiren und aus Cuproacetat: $(Cu_2)\ (H_3 C_2)\ O_2$ bestehen. — Bei Luftzutritt erhitzt verbrennt das Salz mit schön grüner Flamme. (Das Pulver in eine Flamme zu streuen.) — Mit Wasser liefert es

Dikupfer-Dihydriumacetat: $Cu_2 H_2 (H_3 C_2)_2 O_5$; neutrales essigsaures Kupferoxyd: [$Cu\ O,\ O_4 H_3 O_3 + H\ O$]; im Handel destillirter Grünspan gegenannt. Es wird durch Behandeln von Cupridoxür oder des sogenannten Grünspans mit Essig erhalten. Aus der concentrirten wässrigen Lösung schiesst das Salz in schönen dunkelgrünen rhombischenSäulen an. — Erst über 110° beginnt unter Wasserbildung Zersetzung des Salzes.

Grünspan. Lässt man auf Kupfer (in Blechform unter Luftzutritt) Essig einwirken, so bedeckt es sich mit einer grünen Kruste, dem sogenannten Grünspan. Dieser besteht im Wesentlichen aus zwei basischen Acetaten; dem einen möchte die Formel: $Cu_4\ (H_3 C_2)_2 O_5 + 6\ H_2 O$, dem andern die Formel: $Cu_3 H\ (H_3 C_2)_2 O_5 + 6\ H_2 O$* entsprechen. Beide Acetate könnten daher als tetrodige Salze betrachtet werden. — Nach der Binärtheorie giebt man dem ersten Salz die Formel: [$Cu O,\ C_4 H_3 O_3,\ Cu O,\ H\ O + 5 H O$] und nennt es, ohne das Wasser zu berücksichtigen, einfach basisch essigsaures Kupferoxyd: dem zweiten Salz dagegen giebt man die Formel: [$2\ (Cu\ O,\ C_4 H_3 O_3)\ Cu\ O,\ H\ O + 5\ H O$] und nennt es halbbasisch essigsaures Kupferoxyd. — Aehnliche Salze werden erhalten, wenn man die Lösung der Kupferacetate mit Kupferhydrat digerirt.

Der Grünspan findet in der Farbenfabrikation verschiedene Anwendung.

* Nach der Analyse wären nur 5½ Mgte. Wasser in dem Salze.

Trikupferacetat: $Cu_3\,(H_3C_2)\,O_3$ hinterbleibt beim Erhitzen der basischen Salze bis auf 160°. In höherer Temperatur treten verschiedene Zersetzungsproducte auf.

Schweinfurter Grün. Wie schon Seite 590 erwähnt, kann die Zusammensetzung dieser schönen grünen Farbe durch die Formel: $Cu\,(H_3\,C_2)\,O_2 + 3\,Cu\,As\,O_2$ oder: $Cu\,((H_3\,C_2)\frac{1}{4}\,As\,\frac{3}{4})\,O_2$ bezeichnet werden. Zur Darstellung der Farbe werden 5 Gwthe. Grünspan mit warmem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und derselbe in eine siedende Lösung von 4 Gwthn. Arsentrioxyd in 50 Gwthn. Wasser gegossen. Die Farbe findet in der Malerei, Tapetenfabrikation, zum Anstrich etc. Verwendung. Sie ist sehr giftig und ihr Gebrauch fordert daher Vorsicht. (Besonders gefährlich können mit schweinfurter Grün bedruckte Tapeten in feuchten Zimmern werden. Die Anwendung der Farbe ist mit Recht in den meisten Staaten durch Gesetze beschränkt).

Silberacetat: $Ag\,(H_3\,C_2)\,O_2$. Ist in Wasser schwer löslich; aus der kochenden Lösung scheidet es sich in glänzenden Krystallen aus.

Methylacetat: $(H_3\,C)\,(H_3\,C_2)\,O_2$. Essigsäure-Methyläther: $[C_2\,H_3\,O,\ C_4\,H_3\,O_3]$. Findet sich unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes. Wird durch Destillation eines Gemenges von Methylhydrat, Hydriumacetat und Hydriumsulfat erhalten. — Angenehm riechende Flüssigkeit von 0,9 specifischem Gewicht und 58° Siedepunkt; in Wasser und Weingeist lösich. Die Dichte des Gases ist 74. Die Formel entspricht also 2 Volumen des Gases. Das Salz ist mit dem Aethylformiat: $(H_5\,C_2)\,(H\,C)\,O_2$ isomer.

Aethylacetat: $(H_5\,C_2)\,(H_3\,C_2)\,O_2$. Essigsäure-Aether: $[C_4\,H_5\,O,\ C_4\,H_3\,O_3]$; wird durch Destillation eines Gemenges von Natriumacetat, Aethylhydrat und Hydriumsulfat erhalten. Die Flüssigkeit hat einen angenehmen erfrischenden Geruch, ein specifisches Gewicht von 0,93 und siedet bei ungefähr 80°. Die Dichte des Gases ist: 44. Sein Mischungsgewicht entspricht also 2 Volumen des Gases. Das Salz löst sich in 7 Gwthn. Wasser; setzt sich mit demselben nach und nach in Aethylhydrat und Hydriumacetat um. Findet in der Medicin Anwendung.

Butylacetat: $(H_9\,C_4)\,(H_3\,C_2)\,O_2$; angenehm riechende, bei 114° siedende Flüssigkeit.

Amylacetat: $(H_{11}\,C_5)\,(H_3\,C_2)\,O_2$; bei 135° siedende Flüssigkeit, welche einen birnähnlichen Geruch besitzt. In Wasser kaum löslich. Findet in der Parfümerie Anwendung.

Chlorderivate der Acetylverbindungen.

Wie in den elektropositiven Radicalen, so kann auch in den elektronegativen das Hydrium durch Chlor und Brom Aequivalent für Aequivalent substituirt werden. In dieser Weise gehen aus den Acetylverbindungen folgende Producte hervor.

Hydriummonochloracetat: $H\,(Cl\,H_2,\,C_2)\,O_2$; Monochloressigsäure:

$[C_4 H_2 Cl, O_3, H O]$. Ist das erste Product bei der Einwirkung des Chlors auf Hydriumacetat. Krystallisirt in rhombischen Tafeln oder Rhomboëdern. In seiner Reaction verhält es sich ganz genau wie das gewöhnliche Hydriumacetat. Lässt man mit dem Salze elektropositive Metalle in Wechselwirkung treten, so resultiren gewöhnliche Acetate:

$$2\ K\ u.\ H\ (Cl\ H_2,\ C_2)\ O_2\ \text{giebt}\ K\ Cl\ u.\ K\ (H_3 C_2)\ O_2.$$

Hydriumtrichloracetat: $H\ (Cl_3 C_2)\ O_2$; Trichloressigsäure: $[C_4 Cl_3 O, H O]$; tritt als Endproduct bei der Einwirkung von Chlor auf Hydriumacetat im Sonnenlicht auf. Krystallisirt in Rhomboëdern; schmilzt bei 46° und siedet bei 195 bis 200°. Die Dichte des Gases ist: 81. Ein Mischungsgewicht entspricht daher wie es die Regel verlangt 2 Volumen des Gases. Mit Kaliumamalgam behandelt giebt es wieder gewöhnliches Hydriumacetat. In seinen Reactionen ist es dem Hydriumacetat ganz ähnlich. — Die generelle Formel der Trichloracetate ist: $Me\ (Cl_3 C_2)\ O_2$. — Beim Erhitzen liefern sie Chlorür, Carbonoxychlorid und Carbonmonoxyd:

$$Me\ (Cl_3 C_2)\ O_2\ \text{giebt}\ Me\ Cl\ u.\ C\ O\ Cl_2\ u.\ C\ O.$$

Den Chlorderivaten sind die Bromderivate ganz ähnlich.

Glycin: $H_5 C_2 N\ O_2$ oder Hydriumamidoacetat: $H, ((H_2 N)\ H_2,\ C_2)\ O_2$; Amidoessigsäure: $[C_4\ H_3\ (H_2\ N)\ O_4]$; Glycocoll, Leimzucker. Lässt man auf das Hydriummonochloracetat Ammoniak einwirken, so bildet sich Ammoniumchlorür und ein neuer Körper, dessen Zusammensetzung durch die empirische Formel: $H_5 C_2 N\ O_2$ ausgedrückt ist. Er verhält sich in seinen Reactionen noch genau wie ein Hydriumsalz. Die Entstehung der Verbindung könnte vielleicht auf folgende Weise erklärt werden. Es treten zunächst 1 Mgt. Hydriummonochloracetat mit 2 Mgtn. Ammoniak in Wechselwirkung. Die Gegenwart des Chlors ist Ursache, dass ein Mgt. Ammoniak an das andere 1 Mgt. Hydrium abgiebt, wodurch Ammonium entsteht, mit welchem sich das Chlor zu Ammoniumchlorür vereinigt. Der Rest des Ammoniaks, welches das Hydrium abgegeben hat, das Amid: $(H_2 N)$, würde die Function des aus dem Acetat ausgetretenen Chlors übernehmen, wodurch also ein Acetat entstände, in dessen Radical einem Mgt. Amid die Function eines Mgts. Hydrium zukäme. Die rationelle Formel der Verbindung wäre nach dieser Auffassung: $H\ ((H_2 N)\ H_2,\ C_2)\ O_2$. Ihre Entstehung veranschaulicht das Schema:

$$H\ (Cl\ H_2,\ C_2)\ O_2\ u.\ 2\ H_3 N\ \text{geb.}\ (H_4 N)\ Cl\ u.\ H\ ((H_2 N)\ H_2,\ C_2)\ O_2.$$

Ausserdem wird das Glycin aus vielen thierischen Stoffen durch Behandlung mit Säuren oder Alkalien erhalten; z. B. aus Leim, Badeschwamm, aus der Hippur- und Glykocholsäure etc. Am vortheilhaftesten erhält man die Verbindung durch Behandlung der Hippursäure mit kochender concentrirter Salzsäure. Es entsteht zunächt eine chlorürähnliche Verbindung, welche dann mit Ammoniak behandelt Ammoniumchlorür und Glycin liefert.

Das Glycin schiesst aus der wässrigen Lösung in grossen durchsichtigen monoklinometrischen Krystallen an. Sie schmecken rein süss (daher die Namen Glycin und Leimzucker), schmelzen bei 178° und werden in noch höherer Temperatur zersetzt. In Wasser löslich, in Aethylhydrat unlöslich.

Wird die wässrige Lösung mit Nitrogentrioxyd* behandelt, so bildet sich unter Entwicklung von Nitrogen und Auftreten von Wasser ein neuer interessanter Körper, welchen wir Hydriumglycolat: H_2 $(H_2 C_2)$ O_3 nennen:

$2 H ((H_2 N) H_2, C_2) O_2$ u. $N_2 O_3$ geb. $H_2 O$ u. $4 N$ u. $2 H_2 (H_2 C_2) O_3$.

Mit Bariumoxür erhitzt liefert es Bariumcarbonat und Methyldihydriumnitrür:

$H ((H_2 N) H_2, C_2) O_2$ u. $Ba_2 O$ giebt $Ba_2 C O_3$ u. $(H_3 C) H_2, N$.

Ausser dem Hydriumsalz sind noch andere Amidoacetate dargestellt. Ihre generelle Formel ist: $Me ((H_2 N) H_2, C_2) O_2$.

Mit Hydriumsalzen in Berührung giebt das Hydriumamidoacetat salzähnliche Verbindungen. Von diesem ist nur die aus Hydriumchlorür und dem Amidoacetat hervorgehende Verbindung von Interesse. Man nennt diese gewöhnlich salzsaures Glycin: $[C_4 H_5 N O_4, H Cl]$.

Chloracetat: $Cl (H_3 C_2) O_2$; gewöhnlich essigsaures Chlor genannt. Diese interessante Verbindung entsteht, wenn bei niederer Temperatur Chloroxür und Acetyloxyd in Berührung kommen: $Cl_2 O$ u. $(H_3 C_2)_2 O_3$ giebt $2 Cl (H_3 C_2) O_2$. — Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 100° heftig detonirt. In luftleerem Raum bei gelinder Temperatur destillirbar.

Mit Wasser setzt es sich nach und nach in Hydriumacetat und Hydriumchlorür um.

Mit Quecksilber in Berührung soll es unter Entwicklung von Chlor Hydrargidacetat bilden: $Cl (H_3 C_2) O_2$ u. Hg giebt $Hg (H_3 C_2) O_2$ u. Cl; ebenso liefert es mit Zink in Berührung Zinkacetat und Zinkchlorür: $Cl (H_3 C_2) O_2$ u. $2 Zn$ geb. $Zn Cl$ u. $Zn (H_3 C_2) O_2$.

Lässt man auf das Chloracetat Iod einwirken, so bildet sich unter Entwicklung von Chlor Iodacetat. Aus dieser Reaction geht deutlich hervor, dass in diesen Verbindungen das Chlor und Iod sich genau wie elektropositive Elemente verhalten. Das Iod ist elektropositiver als das Chlor und deplacirt daher dasselbe. Das Iodacetat ist weiss und krystallinisch.** —

Hydriumsulfoacetat: $H (H_3 C_2) (S O)$; Thiacetsäure; entsteht bei der Behandlung von Hydriumacetat mit Phosphortrisulfid. Es ist eine bei 93° siedende Flüssigkeit. Giebt mit den Oxüren Salze der generellen Formel: $Me (H_3 C_2) (S O)$. —

Ausserdem ist noch dargestellt das

Aethylsulfoacetat: $(H_5 C_2) (H_3 C_2) (S O)$ und das Acetylsulfoxyd: $(H_3 C_2)_2 (S O_2)$.

Acetite. Wenn wir die Acetate als Analoga der Phosphite betrachten, so können wir die jetzt zu besprechenden Verbindungen als die Analoga der Phosphote oder Chlorote: $H Cl, O$ betrachten. Wir werden sie Acetite

* Es sei hier ein für alle mal bemerkt, dass hierunter strenggenommen ein Gemenge von Nitrogendioxyd und -monoxyd zu verstehen ist; denn das Nitrogentrioxyd (die salpetrige Säure), kann nicht in Gasform existiren. —

** Diesen Salzen analog entsteht durch directe Vereinigung von Chloroxür und Schwefeltrioxyd das Chlorsulfat: $Cl_2 S O_4$.

nennen. Ihre generelle Formel ist: Me $(H_3 C_2)$ O. Es geht daraus hervor, dass diese Verbindungen ähnlich wie auch die Phosphote und Chlorote als Oxüre betrachtet werden könnten, in welchen für 1 Mgt. des elektropositiven Metalls ein elektronegatives Radical functionirt. Gewöhnlich werden diese Verbindungen Aldehyde genannt.

Hydriumacetit: H $(H_3\ C_2)$ O; Aldehyd: $[C_4\ H_4\ O_2]$ oder $[H\ O,\ C_4 H_3 O]$. Aldehyde. Diese Verbindung entsteht, wie oben schon bemerkt, indem durch oxydirende Einflüsse dem Aethyl in dem Aethylhydrat ein Theil des Hydriums entzogen wird: H $(H_5 C_2)$ O u. O giebt H_2O u. H $(H_3 C_2)$ O.

Ausserdem entsteht die Verbindung aber auch durch Behandlung verschiedener anderer organischer Stoffe: des Zuckers, der eiweissartigen Stoffe etc. mit Oxydationsmitteln; so wie durch blosses Erhitzen gewisser organischer Verbindungen. Sehr interessant ist sein Auftreten bei der trocknen Destillation eines Gemenges von Calciumformiat und Calciumacetat: Ca (H C) O_2 u. Ca $(H_3 C_2)$ O_2 giebt $Ca_2 C\ O_3$ u. H $(H_3 C_2)$ O.

Am zweckmässigsten stellt man die Verbindung dar durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Gwthn. Weingeist, 3 Gwthn. Braunstein, 3 Gwthn. Schwefelsäure und 2 Gwthn. Wasser in einem geräumigen Kolben mit Kühlapparat. Das durch die Wechselwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auftretende Oxygen veranlasst hierbei die Bildung des Hydriumacetats aus dem Weingeist. — Das in der Vorlage aufgesammelte Product wird durch Chlorcalcium entwässert.

Der Name Aldehyd ist eine Abkürzung von *Alkohol dehydrogenatus* (entwasserstoffter Alkohol), welcher die Entstehung der Verbindung aus Alkoho durch Hydrogenentziehung andeutet. Wie dem Aethylhydrat, so entspricht jedem der oben besprochenen Alkohole eine Verbindung, welche zwei Mgte. Hydrium weniger enthält als der Alkohol, daher nennt man diese Verbindungen auch im Allgemeinen Aldehyde, und setzt zum Unterschied den Namen des Radicals des Alkohols bei. (Wir werden der Kürze wegen zuweilen von dieser Benennung Gebrauch machen).

Das Hydriumacetit ist eine farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruch und 0,8 specifischem Gewicht, Siedepunkt 22°. Die Dichte des Gases ist 22. Das Mischungsgewicht entspricht daher, wie es die Regel verlangt 2 Volumen des Gases: $\frac{H\ (H_3\ C_2)\ O}{2} = \frac{44}{2} = 22$ (also Condensation auf 2 Volume). Es vereinigt sich direct mit Oxygen zu Hydriumacetat: H $(H_3\ C_2)$ O u. O giebt H $(H_3 C_2)$ O_2. Beim Vermischen mit Wasser tritt Erhitzung ein (Bindung von Krystallwasser). Erwärmt man die wässrige Lösung mit Silbernitrat und etwas Ammoniak, so scheidet sich metallisches Silber ab. (Die Wände eines Glasgefässes überziehen sich dabei mit einem glänzenden Spiegel von metallischem Silber).

Wie in dem Hydriumacetat, so kann auch im Acetit das Hydrium des Radicals durch Chlor substituirt werden.

Das Hydriumtrichloracetit? H $(Cl_3\ C_2)$ O führt den Namen: Chloral. Die Dampfdichte ist 73,7, es findet also Condensation auf 2 Volume statt.

Lässt man auf das Hydriumacetit Kalium einwirken, so bildet sich unter

Abscheidung des Hydriums Kaliumacetit. Ausser diesem ist noch das Silberacetit: Ag (H_3C_2) O bekannt.

Ammoniumacetit: (H_4N) $(H_3C_2)O$; Aldehydammoniak: $[C_4 H_4 O_2, H_3 N]$; entsteht durch directe Vereinigung von Ammoniak und Hydriumacetit; krystallisirt in spitzen Rhomboëdern, welche bei 70⁰ schmelzen und bei 100⁰ sieden; in Wasser leicht löslich.

Ammonium-Acetylsulfit: (H_4N) (H_3C_2), $S\,O_3$; schwefligsaures Aldehydammoniak: $[C_4 H_3 (NH_4) O_2, 2\,SO_2]$. Dieses interessante Salz entsteht, wenn in eine alkoholische Lösung des Ammoniumacetits Schwefeldioxydgas geleitet wird. Es krystallysirt in glänzenden Nadeln. Beim Erhitzen mit Calciumoxür liefert es Dimethyl-Hydriumnitrür; $(H_4 N)$ $(H_3 C_2)$ $S\,O_3$ u. $Ca_2\,O$ giebt $Ca_2 S\,O_4$ u. $(H_3 C)_2 H$, N. (Hierauf gründet sich eine sehr vortheilhafte Methode zur Darstellung dieses Nitrürs).

Das Ammonium-Acetylsulfit ist isomer mit dem später zu beschreibenden Taurin, einem aus der Galle abstammenden Product.

Wird die Lösung des Hydriumacetits mit Natriumhydriumsulfit versetzt, so entsteht Natrium-Acetylsulfit: H $(H_3\,C_2)$ O u. Na H, $S\,O_3$ giebt H_2 O u. Na $(H_3 C_2)$ $S\,O_3$.

Thialdin: $H_{13}\,C_6\,S_2\,N$. Lässt man auf Ammoniumacetit Hydriumsulfür einwirken, so entsteht unter Bildung von Ammoniumsulfhydrat und Wasser eine Verbindung, deren Zusammensetzung sich durch die Formel: $H_{13}\,C_6\,S_2\,N$ geben lässt. Die Verbindung, welche Thialdin genannt wurde, verhält sich in ihrer Reaction dem Ammoniak ähnlich, indem sie sich mit Hydriumsalzen direct zu neuen Salzen vereinigt. Solche Verbindungen, deren wir noch mehrere kennen lernen werden, nennt man im gewöhnlichen Sprachgebrauch organische Basen.

Das Thialdin krystallisirt in glänzenden, bei 43⁰ schmelzenden Krystallen; in Wasser wenig, in Weingeist leicht löslich. —

Thialdiniumchlorür: H $(H_{13}\,C_6\,S_2)$ N, Cl; entsteht durch directe Vereinigung von Thialdin und Hydriumchlorür. Schiesst aus der wässrigen Lösung in grossen Krystallen an. Thialdiniumnitrat: H $(H_{13}\,C_6\,S_2)$ N, NO_3; weisse Nadeln.

Methylacetit: $(H_3\,C)$ $(H_3\,C_2)$, O; Aceton: $[C_6\,H_6\,O_2]$. Diese Verbindung tritt vornehmlich bei der trocknen Destillation von Acetaten, besonders des Calciumacetats, auf. Ausserdem findet es sich noch unter den Producten der trocknen Destillation des Zuckers, Holzes und vieler andern organischen Verbindungen. Die Bildung desselben aus dem Calciumacetat in der Hitze veranschaulicht folgendes Schema:

$$2\ Ca\ (H_3\,C_2)\,O_2 \text{ geben } Ca_2\,C\,O_3 \text{ u. } (H_3\,C)\ (H_3\,C_2)\ O.$$

Das Methylacetit ist eine erfrischend riechende Flüssigkeit von 0,8 specifischem Gewicht. Siedepunkt: 56⁰. Die Dichte des Gases ist 29; demnach Condensation auf 2 Volume: $\frac{(H_3\,C)\ (H_3\,C_2)\ O}{2} = \frac{58}{2} = 29$. In Wasser nur in sehr geringer Menge, dagegen leicht in Weingeist und Aether löslich. Mit Kalium–

hydrat erhitzt liefert das Methylacetit Kaliumformiat, Kaliumacetat und Hydrium: (H_3C) (H_3C_2) O u. 2 K H O u. H_2 O geben K (H C) O_2 u. K (H_3C_2) O_2 und 6 H.

Von den gechlorten Derivaten des Acetons sind folgende bekannt: (H_3C) (Cl H_2, C_2) O und (Cl_3C) (Cl_3C_2) O. —

Ausser dieser Verbindung sind noch mehrere bekannt, welche neben einem elektropositiven Radical als intermediäres Glied ein elektronegatives Radical enthalten. Man hat diesen Verbindungen den generellen Namen Ketone gegeben.

Hydriumsulfacetit: H (H_3C_2), S; Sulfaldehyd: $[C_4\ H_4\ S_2]$; entsteht durch Einwirkung von Hydriumsulfür auf Hydriumacetit. Weisse lauchartig riechende Nadeln, welche bei 40⁰ sublimiren.

Amidacetit: (H_2N) (H_3C_2), O; Acetamid: $[C_4 H_5 N O_2]$; entsteht durch Destillation von Ammoniumacetat: (H_4N) (H_3C_2) O_2 giebt H_2O u. (H_2N) (H_3C_2) O oder durch die Einwirkung von Ammoniak auf Aethylacetat: H_3N u. (H_5C_2) (H_3C_2) O_2 giebt H (H_5C_2) O u. (H_2N) (H_3C_2) O. Farblose Krystalle, welche bei 79⁰ schmelzen und 221⁰ sieden. In Wasser leicht löslich. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Hydriumsalzen entstehen die entsprechenden Ammoniumsalze und Hydriumacetat, so wie beim Kochen mit Kaliumhydrat Ammoniak und Kaliumacetat. Mit Phosphorpentoxyd erhitzt liefert es Methylcyanür.

Propionyl.

(H_5C_3) oder: $((H_5C_2)$ C) oder: $[C_6 H_5]$.

Dieses elektronegative Radical verhält sich zu dem elektropositiven Propyl, wie das Acetyl zum Aethyl. Das Propyl geht durch Abgabe von 2 Mgtn. Hydrium in das Propionyl über: $(H_5C_2, H_2C) - 2\ H = ((H_5C_2)C) = (H_3C_3)$. Die Verbindungen des Propyls sind, so weit man sie kennt, die vollkommensten Analoga der Acetylverbindungen. Es werden deshalb hier nur die wichtigsten kurze Erwähnung finden.

Propionyloxyd: $(H_5C_3)_2O_3$; Propionsäureanhydrid: $[C_6 H_5 O_3]$; entsteht bei der Einwirkung von Propionyloxychlorid auf Natriumpropionat: (H_5C_3) O Cl u. Na (H_5C_3) O_2 giebt Na Cl u. $(H_5C_3)_2O_3$. Es ist eine farblose mit Wasser nicht mischbare unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 165⁰.

Propionate. Diesen Salzen entspricht die generelle Formel: Me (H_5C_3) O_2.

Hydriumpropionat: H (H_5C_3) O_2; Propionsäure, Metacetonsäure: $[C_6 H_5 O_3, H\ O]$.

Dieses Salz ist bis jetzt weder im thierischen noch pflanzlichen Organismus mit Sicherheit nachgewiesen worden; künstlich kann es aber auf sehr verschiedene Weise erhalten werden. Am interessantesten ist sein Auftreten beim Erhitzen von Aethylcyanür mit wässrigen Hydriumsalzen: (H_5C_2) (C N) u. H Cl u. 2 H_2O liefert (H_4N) Cl u. H (H_5C_3) O_2.

Ausserdem bildet es sich bei der Oxydation der Fette, der eiweissartigen Stoffe, unter gewissen Bedingungen bei der Gährung des Zuckers und Glyce-

rins, bei der Gährung von Weizenkleie und Lederabfällen. Kaum wird nothwendig sein zu erwähnen, dass es auch bei der Wechselwirkung von Hydriumsalzen und andern Propionaten auftritt.

Natriumpropionat: Na (H_5C_3) O_2; wird künstlich erhalten durch Erhitzen von Aethylcyanür mit wässrigem Natriumhydrat: $(H_5 C_2)$ (C N) u. K H O u. H_2O giebt H_3N u. Na (H_5C_3) O_2, sowie bei der Einwirkung von Carbondioxyd auf Natriumäthyl: Na (H_5C_2) u. C O_2 giebt Na $(H_5 C_3)$ O_2.

Ammoniumpropionat: $(H_4 N)$ $(H_5 C_3)$ O_2 liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd Aethylcyanür: (H_4N) $(H_5 C_3)$ O_2 u. $P_2 O_5$ giebt $H_4 P_2 O_7$ u. $(H_5 C_2)$ (C N).

Aethylpropionat; $(H_5 C_2)$ $(H_5 C_3)$ O_2; schwimmt auf Wasser, hat einen angenehmen Geruch, siedet bei 100°. Es ist mit dem Butylacetat: $(H_7 C_3)$ $(H_3 C_2)$ O_2 isomer.

Hydriumpropionit: H $(H_5 C_3)$ O; Propylaldehyd: $[C_6 H_6 O_2]$. Soll sich unter den Oxydationsproducten eiweissartiger Stoffe finden, wenn diese mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt werden.

Aethylpropionit: (H_5C_2) (H_5C_3) O; Propionon: $[C_{10} H_{10} O_2]$; es entsteht bei der trocknen Destillation des Bariumpropionats; ist eine angenehm riechende, bei 100° siedende Flüssigkeit.

Amidopropionit: $(H_2 N)$ $(H_5 C_3)$ O; Propionamid: $[H_2 N (C_6 H_5 O_2)]$; ist blättrigkrystallinisch, entsteht aus Ammoniak und Aethylpropionat.

Hydriumamidopropionat: H $((H_2N)$ $H_4 C_3)$ O_2. Alanin: $[C_6 H_7 N O_4]$. Wird eine wässrige Lösung von Ammoniumacetit zugleich mit Hydriumchlorür und Hydriumcyanür erhitzt, so bildet sich Ammoniumchlorür und ein neuer Körper, dessen Zusammensetung durch die Formel $H_7 C_3 O_2 N$ ausgedrückt werden kann, und der den Namen Alanin erhalten hat: $(H_4 N)$ $(H_3 C_2)$ O u. H (CN) u. H Cl u. H_2 O geben $(H_4 N)$ Cl u. H $((H_2N)$ H_4, $C_3)$ O_2. In Wasser lösliche büschelförmige Krystalle; bei der trocknen Destillation tritt Carbondioxyd und Aethyl-Hydriumnitrür auf: H$((H_2N)$ $H_4 C_3)$ O_2 giebt C O_2 u. $(H_5 C_2)$ H_2, N. Leitet man in die wässrige Lösung die Dämpfe von Nitrogentrioxyd, so entsteht unter Entwicklung von Nitrogen und Wasserbildung ein neuer Körper, das Hydriumlactat (gewöhnlich Milchsäure genannt): 2 H $((H_2N)$ H_4, $C_3)$ O_2 und $N_2 O_3$ geben: 4 N u. H_2O u. 2 H_2 $(H_4 C_3)$ O_3. Das Alanin ist das Analogon des oben besprochenem Glycins (Hydriumamidoacetat).

Butyryl.

$(H_7 C_4)$ oder $((H_7 C_3)$ C) oder: $[C_6 H_7]$.

Es entsteht aus dem Butyl: $((H_7 C_3)$ $(H_2 C))$ durch Austreten von 2 Mgtn. Hydrium.

Butyryloxyd: $(H_7 C_4)_2$ O_3; Buttersäureanhydrid: $[C_8 H_7 O_3]$; entsteht durch Wechselwirkung von Kaliumbutyrat und Butyryloxychlorid: K $(H_7 C_4)$ O_2 u. $(H_7 C_4)$ O Cl giebt K Cl u. $(H_7 C_4)_2$ O_3; es siedet bei 190°,

Dampfdichte: 79; (also Condensation auf 2 Volume). Schwimmt anfangs auf dem Wasser, vereinigt sich aber mit demselben nach und nach zu Hydriumbutyrat.

Butyryloxychlorid: $(H_7 C_4)$ O Cl; wird durch Wechselwirkung von Phosphoroxychlorid und Natriumbutyrat erhalten:

$$3 \, Na \, (H_7 C_4) \, O_2 \text{ u. } P \, Cl_3 O \text{ geben } Na_3 P \, O_4 \text{ u. } 3 \, (H_7 C_4) \, O \, Cl;$$

es siedet bei 95°; setzt sich mit Wasser sogleich in Hydriumchlorür und Hydriumbutyrat um.

Butyrate. Ihre generelle Formel ist: Me $(H_7 C_4)$ O_2; sie finden sich sowohl im Thier- als Pflanzenreich.

Hydriumbutyrat: H $(H_7 C_4)$ O_2; Buttersäure: $[C_8 H_7 O_3, H\,O]$; es findet sich im Schweisse; in dem übelriechenden Safte, welchen gewisse Laufkäfer, wenn sie gereizt werden, ausspritzen; in der ranzigen Butter, im Saft der sauren Gurken, im Sauerkraut. Entsteht aus verschiedenen organischen Stoffen bei gewissen Gährungsprocessen; bei der Fäulniss von eiweissartigen Stoffen, bei ihrer Oxydation durch Braunstein und Schwefelsäure. — Am zweckmässigsten erhält man das Hydriumbutyrat, indem man feinzerstossenes Johannisbrod mit Wasser angerührt unter Zusatz von faulem Käse bei 20 bis 30° gähren lässt. Das dabei auftretende Salz wird von Zeit zu Zeit durch Zugabe von Kreide in Calciumbutyrat übergeführt, und aus diesem dann durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure das Hydriumbutyrat gewonnen. Schliesslich wird es durch Chlorcalcium entwässert. — In ähnlicher Weise kann das Salz durch Gährung von Zucker erhalten werden.

Das Hydriumbutyrat ist eine farblose, nach ranziger Butter riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 157° und geht bei sehr niederer Temperatur in den starren Zustand über. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure liefert es Hydriumsuccinat (Bernsteinsäure).

Ammoniumbutyrat: $(H_4 N)$ $(H_7 C_4)$ O_2; zerfliessliches Salz. Bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd liefert es Propylcyanür: $(H_7 C_3)$ (C N), findet sich unter den Producten der trocknen Destillation, so auch im Tabaksaft.

Calciumbutyrat: Ca $(H_7 C_4)$ O_2, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in durchsichtigen weissen Nadeln. — Bariumbutyrat, aus der heissen Lösung krystallisirt: Ba $(H_7 C_4)$ $O_2 + H_2 O$; aus der kalten Lösung krystallisirt: Ba H_2 $(H_7 C_4)$ $O_3 + H_2 O$. —

Silberbutyrat: Ag $(H_7 C_4)$ O_2: schwer lösliche glänzende Blättchen.

Methylbutyrat: $(H_3 C)$ $(H_7 C_4)$ O_2; siedet bei 102°; riecht ähnlich wie Reinetten; in Wasser wenig löslich. Aethylbutyrat: $(H_5 C_2)$ $(H_7 C_4)$ O_2; siedet bei 119°, hat einen sehr angenehmen Geruch, ähnlich wie Ananas. Durch längere Einwirkung auf Ammoniak liefert es Amidobutyrit. Amylbutyrat: $(H_{11} C_5)$ $(H_7 C_4)$ O_2; siedet bei 176°, riecht angenehm nach Aepfeln und Birnen. —

Hydriumsulfobutyrat: $H(H_7C_4)(SO)$; Schwefelbuttersäure; $[C_8H_7O_2S, HS]$; unangenehm riechende, bei 130° siedende Flüssigkeit. —

Bleisulfobutyrat; $Pb(H_7C_4)(SO)$; krystallisirt aus der wässrigen Lösung in krystallinischen Blättchen.

Hydriumbutyrit: $H(H_7C_4)O$; Butylaldehyd: $[C_8H_7O, HO]$; tritt unter den Oxydationsproducten auf, wenn eiweissartige Stoffe mit Braunstein und Schwefelsäure behandelt werden. — Aetherisch riechende, bei ungefähr 70° siedende Flüssigkeit; an der Luft geht es rasch in das Butyrat über. Mit Ammoniak liefert es das

Ammoniumbutyrit: $(H_4N)(H_7C_4)O + 5H_2O$, welches, wie die Formel zeigt, mit 5 Mgtn. Wasser krystallisirt. — Es verhält sich dem Ammoniumacetit ganz analog.

Propylbutyrit: $(H_7C_3)(H_7C_4)O$; Butyron: $[C_{14}H_{14}O_2]$; es entsteht neben andern Producten bei der Destillation des Calciumbutyrats. Siedet bei 144° und erstarrt in grosser Kälte krystallinisch.

Ausserdem ist noch das Methylbutyrit und Aethylbutyrit bekannt.

Amidobutyrit: $(H_2N)(H_7C_4)O$; Butyramid; farblose Krystallblätter. Liefert mit Phosphorpentoxyd das Propylcyanür, welches letztere wieder in Natrium- oder Hydriumbutyrat übergeführt werden kann. —

Die Chlorsubstitutionsproducte des Butyryls sind, so weit man sie kennt, denen des Acetyls ganz ähnlich. —

Valeryl.

(H_9C_5) oder $((H_9C_4)C)$ oder: $[C_{10}H_9]$.

Es entsteht aus dem Amyl: $((H_9C_4)(H_2C))$ durch Austreten von 2 Mgtn. Hydrium. Die wichtigsten Verbindungen desselben sind:

Valeryloxyd: $(H_9C_5)_2O_3$; Valeriansäureanhydrid: $[C_{10}H_9O_3]$. Wird auf analoge Weise wie die Oxyde der bisher besprochenen elektronegativen Radicale erhalten. Nach Aepfeln riechende, bei 215° siedende Flüssigkeit. Dampfdichte: 93. (Condensation auf 2 Volume). Schwimmt auf dem Wasser, vereinigt sich mit diesem nach und nach zu Hydriumvalerat.

Valeryloxychlorid: $(H_9C_5)OCl$; giebt mit Wasser Hydriumchlorür und Hydriumvalerat.

Valerate. Generelle Formel: $Me(H_9C_5)O_2$. Sie finden sich im Pflanzen- und Thierreich: im Käse, in den ranzigen Fetten; entstehen bei der Oxydation und der Fäulniss der eiweissartigen Stoffe; vor Allem wichtig ist das Auftreten des Hydriumsalzes, wenn das Amylhydrat oxydirenden Einflüssen unterworfen wird.

Hydriumvalerat: $H(H_9C_5)O_2$; Valeriansäure oder Baldriansäure: $[C_{10}H_9O_3, HO]$. Es findet sich in der Baldrian- und Angelicawurzel und in mehreren andern pflanzlichen Organen.

Am zweckmässigsten stellt man es dar, indem man Amylhydrat mit

wässrigem Kaliumchromat und Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Im Destillationsproduct findet sich neben dem Valerat auch Hydriumvalerit und Amylvalerat. Das bei der Reaction auftretende Chromtrioxyd liefert das zur Oxydation nothwendige Oxygen:

$H\,((H_9C_4)\,(H_2C))\,O$ u. O giebt H_2O u. $H\,((H_9C_4)\,C)\,O$.
$H\,((H_9C_4)\,(H_2C))\,O$ u. $2\,O$ giebt H_2O u. $H\,((H_9C_4)\,C)\,O_2$.

Ammoniumvalerat: $(H_4N)\,(H_9C_5)\,O_2$; sehr leicht löslich in Wasser. Liefert mit Phosphorpentoxyd erhitzt Butylcyanür: $(H_9C_4)\,(CN)$, (Valeronitril).

Bariumvalerat: $Ba\,(H_9C_5)\,O_2 + H_2O$; valeriansaurer Baryt: $[Ba\,O, C_{10}H_9O_3 + 2\,H\,O]$, krystallisirt in durchsichtigen Säulen, welche sich, auf Wasser geworfen, während sie sich auflösen, heftig herumbewegen (ebenso verhält sich das Butyrat).

Zinkvalerat: $Zn\,(H_9C_5)\,O_2$; krystallisirt in perlmutterglänzenden Schüppchen und Blättchen. In Wasser ziemlich schwer löslich. — Silbervalerat: $Ag\,(H_9C_5)\,O_2$.

Aethylvalerat: $(H_5C_3)\,(H_9C_5)\,O_2$; hat einen obst- und baldrianartigen Geruch, siedet bei 133°; liefert mit Ammoniak Amidovalerit.

Amylvalerat: $(H_{11}C_5)\,(H_9C_5)\,O_2$; Baldriansäure-Amyläther: $[C_{10}H_{11}O, C_{10}H_9O_3]$. Nach Aepfeln riechende, bei 200° siedende Flüssigkeit, in Wasser wenig löslich, in Weingeist und Aether leicht löslich. Findet in der Parfümerie Anwendung.

Hydriumvalerit: $H\,(H_9C_5)\,O$; Amylaldehyd. — $[C_{10}H_9O, H\,O]$; bildet sich auf mannigfache Weise, seine Entstehung aus dem Amylhydrat wurde oben schon erwähnt. — Siedet bei 97°; vereinigt sich mit Oxygen direct zu Hydriumvalerat; bildet mit Ammoniak das Ammoniumvalerit: $H_4N\,(H_9C_5)\,O$; mit Natrium-Hydriumsulfit das Natrium-Valerylsulfit: $Na\,(H_9C_5)\,S\,O_3$. — Mit Hydriumcyanür und -chlorür erhitzt liefert es Leucin (Siehe weiter unten).

Butylvalerit: $(H_9C_4)\,(H_9C_5)\,O$; Valeron: $[C_{18}H_{18}O_2]$; wird neben andern Producten bei der trocknen Destillation des Calciumvalerats erhalten.

Amidovalerit: $(H_2N)\,(H_9C_5)\,O$; Valeramid: $[H_2N, C_{10}H_9O_2]$; glänzende, über 100° schmelzende und dann sublimirende Blättchen; liefert mit Phosphorpentoxyd erhitzt Butylcyanür.

Capronyl.

$$(H_{11}C_6) = ((H_{11}C_5)\,C) = [C_{12}H_{11}].$$

Entsteht aus dem Caproyl: $((H_{11}C_5)\,H_2C)$ durch Austritt von 2 Mgtn. Hydrium. Die wichtigsten seiner Verbindungen sind:

Capronyloxyd: $(H_{11}C_6)_2O_3$; Capronsäureanhydrid: $[C_{12}H_{11}O_3]$. Entsteht auf analoge Weise wie die übrigen in diese Reihe gehörigen Oxyde. Es ist eine nach Cocosnussöl riechende Flüssigkeit; schwimmt auf dem Wasser und vereinigt sich mit demselben nach und nach zu Hydriumcapronat.

Capronate. Ihre generelle Formel ist: $Me\,(H_{11}C_6)\,O_2$. Sie finden sich

in der Butter, im Cocosnussöl, im Limburger Käse; einige derselben können künstlich aus dem Amylcyanür erzeugt werden.

Hydriumcapronat: H $(H_{11} C_6)$ O_2. Kann aus der Butter und dem Cocosnussöl gewonnen werden. (Siehe weiter unten Hydriumcaprinat); bildet sich bei der Behandlung des Amylcyanürs mit Hydriumsalzen: 2 $(H_{11} C_5)$ (C N) u. H_2 S O_4 u. 4 H_2 O geben $(H_4 N)_2$ S O_4 u. 2 H $(H_{11} C_6)$ O_2. Es ist eine ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Schweissgeruch. Siedepunkt 202°. Die aus dem Amylcyanür und aus Butter oder Cocosnussöl gewonnenen Hydriumcapronate sind nicht vollkommen identisch. Das erstere dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, das letztere ist optisch unwirksam.

Ammoniumcapronat: $(H_4 N)$ $(H_{11} C_6)$ O_2; krystallinisch.

Natriumcapronat: Na $(H_{11} C_6)$ O_2, entsteht beim Verseifen der Butter und des Cocosnussöls, sowie beim Erhitzen von Amylcyanür mit wässrigem Natriumhydrat: $(H_{11} C_5)$ (C N) u. Na H O u. $H_2 O$ giebt H_3 N u. Na $(H_{11} C_6)$ O_2. —

Aethylcapronat: $(H_5 C_2)$ $(H_{11} C_6)$ O_2; hat einen ananasähnlichen Geruch; siedet bei 162°.

Amylcapronit: $(H_{11} C_5)$ $(H_{11} C_6)$ O; Capron: $[C_{22} H_{22} O_2]$; wird bei der trocknen Destillation des Bariumcapronats erhalten; siedet bei 165°.

Das Hydriumcapronit ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Hydriumamidocapronat: H $((H_2 N)$ H_{10}, $C_6)$ O_2; Capronaminsäure: Leucin: $[C_{12} H_{13} N O_4]$; entsteht beim Erhitzen von Ammoniumvalerit mit Hydriumchlorür und -cyanür: $(H_4 N)$ $(H_9 C_5)$ O u. H Cl u. H (C N) u. H_2 O geben $(H_4 N)$ Cl u. $H_{13} C_6 N O_2$. Es findet sich im faulen Käse, und in manchen thierischen Flüssigkeiten. Es entsteht bei der Zersetzung von eiweissartigen und andern thierischen Stoffen, wie Leim, Horn, Wolle, sowohl durch Fäulniss als bei der Behandlung mit Alkalien und Säuren. — Es krystallisirt in weissen glänzenden, sich fettig anfühlenden Schüppchen, über 100° schmelzbar und unzersetzt sublimirbar. In Wasser schwer löslich. Mit Oxüren liefert es die entsprechenden Salze. — Mit Hydriumsalzen vereinigt sich das Leucin direct zu salzähnlichen Verbindungen, verhält sich also ungefähr wie Ammoniak. Vielleicht wäre es in dieser Beziehung geeignet, dem Leucin die Formel: $H_{13} C_6 O_2 N$ beizulegen. Die Verbindung, welche nun das Leucin mit Hydriumchlorür eingeht, könnte: Leuciniumchlorür: (H $(H_{13} C_6 O_2))$ N, Cl; die mit Hydriumnitrat hervorgebrachte: Leuciniumnitrat: (H $(H_{13} C_6 O_2))$ N, N O_3 genannt werden.

Wird das Leucin mit den Dämpfen des Nitrogentrioxyds behandelt, so entsteht unter Nitrogenentwicklung das dem Hydriumlactat analoge Hydriumleuciniat: 2 H $((H_2 N)$ $H_{10} C_6)$ O_2 u. $N_2 O_3$ geben H_2 O u. 4 N u. 2 H_2 $(H_{10} C_6)$ O_3.

Oenanthyl.

$$(H_{13} C_7) = ((H_{13} C_6)\ C) = [C_{14} H_{13}].$$

Das entsprechende elektropositive Radical $((H_{13} C_6)$ $(H_2 C))$ ist noch nicht bekannt.

Oenanthyloxyd: $(H_{13}C_7)_2O_3$; es ist eine in der Kälte nach ranziger Butter, in der Wärme aber aromatisch riechende Flüssigkeit. —

Hydriumoenanthylat; Oenanthylsäure: $H(H_{13}C_7)O_2$, entsteht durch Oxydation des Hydriumoenanthylits, durch Behandeln des Ricinusöls, der Oelsäure, des Wachses mit Salpetersäure. — Auf Wasser schwimmende, darin fast ganz unlösliche Flüssigkeit; siedet bei 212°. Das Kalium- und Natriumoenanthylat ist in Wasser leicht löslich; das Calcium- und Bariumoenanthylat schwer löslich; die übrigen Oenanthylate sind unlöslich.

Aethyloenanthylat: $(H_5C_2)(H_{13}C_7)O_2$. Entsteht, wenn auf eine alkoholische Lösung von Hydriumoenanthylat, Hydriumchlorür einwirkt. Es ist eine höchst angenehm riechende, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit.

Hydriumoenanthylit: $H(H_{13}C_7)O$; Oenanthaldehyd; Oenanthal: $[HO, C_{14}H_{13}O]$; wird neben andern Producten bei der trocknen Destillation des Ricinusöls erhalten; es ist eine aromatisch riechende, bei 156° siedende Flüssigkeit, welche in der Kälte krystallinisch erstarrt; vereinigt sich direct mit Oxygen zu Hydriumoenanthylat; ist in Wasser wenig löslich und verhält sich in seiner Reaction ganz wie die übrigen Aldehyde.

Capricyl.

$$(H_{15}C_8) = ((H_{15}C_7)\ C) = [C_{16}H_{15}].$$

Verbindungen dieses Radicals finden sich in der Butter, dem Cocosnussöl, im Runkelrübenfuselöl, im Käse, so wie unter den Oxydationsproducten der Fette mittelst Salpetersäure.

Capricyloxyd: $(H_{15}C_8)_2O_3$; Caprylsäureanhydrid: $[C_{16}H_{15}O_3]$; ölige, bei 280° siedende Flüssigkeit. —

Caprate: generelle Formel: $Me(H_{15}C_8)O_2$. Nur die Caprate der Natriumgruppe sind in Wasser leicht löslich.

Hydriumcaprat: $H(H_{15}C_8)O_2$; Caprylsäure. $[C_{16}H_{15}O_3, HO]$; findet sich in der ranzigen Butter, wird am zweckmässigsten aus dem Cocosnussöl dargestellt; es ist eine dickliche, schweissähnlich riechende, bei —3° in Nadeln erstarrende, bei 5° schmelzende und bei 238° kochende Flüssigkeit; in Wasser sehr wenig löslich. —

Bariumcaprat: $Ba(H_{15}C_8)O_2$; ist in 50 Gwthn. kochenden Wassers löslich und krystallisirt in feinen Schüppchen.

Aethylcaprat; $(H_5C_2)(H_{15}C_8)O_2$; riecht nach Ananas. —

Auch das Caprit des elektropositiven Radicals: $(H_{15}C_7)$ ist bekannt.

Pelargyl.

$$(H_{17}C_9) = ((H_{17}C_8)\ C) = [C_{18}H_{17}].$$

Verbindungen dieses Radicals finden sich in den Blättern von *Pelargonium roseum*, so wie unter den Oxydationsproducten der Fette mittelst Salpetersäure.

Pelargyloxyd: $(H_{17}C_9)_2O_3$; wenig bekannt.

Hydriumpelargylat: $H (H_{17}C_9) O_2$; Pelargonsäure. Wird ausser aus den Blättern von *Pelargonium roseum*, neben dem Hydriumcaprinat bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure erhalten; ölartige Flüssigkeit, in der Kälte krystallinisch erstarrend, bei 260° siedend.

Aethylpelargylat: $(H_5C_2) (H_{17}C_9) O_2$; entsteht, wenn man Hydriumchlorür durch eine weingeistige Lösung von Hydriumpelargylat leitet, findet wegen seines angenehmen Geruchs in der Parfümerie Anwendung.

Der allen Weinen gemeinschaftliche Geruch (also nicht die Blume), soll durch diesen Aether bedingt werden. —

Caprinyl.

$$(H_{19}C_{10}) = ((H_{19}C_9) C) = [C_{20}H_{19}].$$

Verbindungen dieses Radicals finden sich in der Milch, im Leberthran, in verschiedenen Fuselölen, im Cocosnussöl und im flüchtigen Rautenöl.

Hydriumcaprinat: $H (H_{19}C_{10}) O_2$; Caprinsäure: $[C_{20}H_{19}O_3, HO]$; man erhält es bei der Behandlung des Rautenöls und der Oelsäure mit Salpetersäure. Behandelt man das Cocosnussöl mit Kalilauge, so erhält man Kaliumcapronat, Kaliumcaprat und Kaliumcaprinat; diese Salze werden durch eine Säure in die Hydriumsalze übergeführt und nun zusammen abdestillirt. Das Destillat wird dann mit Bariumhydratlösung versetzt, worauf sich zuerst das schwer lösliche Bariumcaprinat ausscheidet. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt zuerst das Bariumcaprat und dann das Bariumcapronat aus.

Hydriumcaprinit: $H (H_{19}C_{10}) O$; Caprinaldehyd. $[C_{20}H_{19}O, HO]$; es soll den Hauptbestandtheil des durch Destillation von *Ruta graveolens* (Gartenraute) erhaltenen Oels (Rautenöls) bilden.

Lauryl.

$$(H_{23}C_{12}) = ((H_{23}C_{11}) C) = [C_{20}H_{23}].$$

Das Radical findet sich in dem Fette verschiedener Lorbeerarten (dem Laurostearin), so wie dem Fette der Pichurimbohnen, dem Cocosnussöl und Wallrath.

Hydriumlaurat: $H (H_{23}C_{12}) O_2$; Laurostearinsäure; $[C_{24}H_{23}C_3, HO]$; in Wasser unlöslich, krystallisirt aus Weingeist in spiessigen Krystallen; schmilzt bei 43° und erstarrt krystallinisch, schuppig.

Die Säuren dieser Gruppe führen den Namen Fettsäuren, weil sie meist aus den Fetten erhalten werden können. Die bis jetzt besprochenen Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, man nennt sie daher die flüssigen Fettsäuren; die noch übrigen, von der Laurostearinsäure an, sind fest, sie werden daher die festen Fettsäuren genannt. Diese Eintheilung so wie der Name ist unzweckmässig und überflüssig.

Die Laurate sind mit Ausnahme der der Natriumgruppe, in Wasser unlöslich. Das

Aethyllaurat: $(H_5C_2) (H_{23}C_{12}) O_2$, ist ein dickliches, angenehm obstartig riechendes Oel, welches bei 269° siedet.

Myristyl.

$(H_{27}C_{14}) = ((H_{27}C_{13})\,C) = [C_{28}H_{27}]$.

Verbindungen dieses Radicals finden sich in dem Fette der Früchte von *Myristica moschata*, der Muskatbutter, ausserdem im Wallrath, Cocosnussöl und im Fette der Insektengattung *Coccus*.

Hydriummyristat: H $(H_{27}C_{14})\,O_2$: krystallinische, bei 48° schmelzende Masse. — Aethylmyristat: $(H_5C_2)\,(H_{27}C_{14})\,O_2$; aus Weingeist schiesst es in harten, leicht schmelzbaren Krystallen an.

Palmityl.

$(H_{31}C_{16}) = ((H_{31}C_{15})\,C) = [C_{32}H_{31}]$.

Verbindungen dieses Radicals finden sich in den meisten Fettarten, besonders in den salbenartigen, und im gewöhnlichen Wachs.

Hydriumpalmitat: H $(H_{31}C_{16})\,O_2$; Palmitinsäure: $[C_{32}H_{31}O_3, HO]$; die Verbindung wird am zweckmässigsten aus dem Palm- oder Olivenöl dargestellt; auf die Methode der Reindarstellung kann hier nicht näher eingegangen werden. — Es ist in Wasser völlig unlöslich; schmilzt bei 62° und erstarrt zu einer schuppig krystallinischen Masse; aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt es in sich fettig anfühlenden büschelförmig vereinigten Nadeln.

Von den übrigen Palmitaten sind nur die der Natriumgruppe in Wasser löslich; durch eine grössere Menge Wasser werden die Salze verändert und es scheiden sich sogenannte saure Salze aus. —

Von den hierher gehörigen Aethern kennt man das Aethyl-, Amyl- und Cetylpalmitat. Das Cetylpalmitat: $(H_{33}C_{16})\,(H_{31}C_{16})\,O_2$ bildet den Hauptbestandtheil des Wallraths *(Sperma Ceti)*. — Das Myricylpalmitat: $(H_{61}C_{30})\,(H_{31}C_{16})\,O_2$ ist der Hauptbestandtheil des Bienenwachses.

Stearyl.

$(H_{35}C_{18}) = ((H_{35}C_{17})\,C) = [C_{36}H_{35}]$.

Stearylverbindungen finden sich in den meisten Fetten, besonders in den schwieriger schmelzbaren thierischen; vor Allem reich daran ist der Hammeltalg. —

Hydriumstearat: H $(H_{35}C_{18})\,O_2$, Stearinsäure, Talgsäure: $[C_{36}H_{35}O_3, HO]$. Man erhält es durch Verseifen von Hammeltalg und Versetzen der erhaltenen Natrium- oder Kaliumseife mit einem Hydriumsalz. Es ist in diesem Falle noch mit mehr oder weniger Hydriumpalmitat und ähnlichen Salzen gemengt. Auf die Reindarstellung kann hier nicht näher eingegangen werden.

Das Hydriumstearat schmilzt bei 69° und erstarrt zu einer krystallinischen Masse; in Wasser unlöslich; aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt es in silberglänzenden Blättchen. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt tritt unter andern Zersetzungsproducten Hydriumpalmitat auf; unter

gewissen Vorsichtsmaasregeln ist es jedoch, ohne Zersetzung zu erleiden, flüchtig. — Durch Kochen mit Salpetersäure liefert es die niedrigern Glieder dieser Reihe.

Das Hydriumstearat bildet den Hauptbestandtheil der sogenannten Stearinkerzen. Zu diesem Zwecke wird das Hydriumstearat fabrikmässig dargestellt.

Bis vor Kurzem nahm man noch eine Fettsäure, die Margarinsäure an; aber genaue Untersuchungen haben gezeigt, dass sie aus einem Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure bestehe.

Das Kalium- und Natriumstearat ist in Wasser löslich; aus den Lösungen scheidet sich durch viel Wasser ein sogenanntes saures Salz ab: in der Lösung befindet sich Kalium- oder Natriumhydrat. (Die festen Seifen bestehen grossentheils aus Natrium- und Kaliumstearat und -palmitat; auf der so eben erwähnten Zersetzung der wässrigen Lösung beruht hauptsächlich ihre reinigende Wirkung).

Die Stearate der übrigen Metalle sind fast alle in Wasser unlöslich.

Hier schliessen sich nun zwei andere Radicale an, das Arachyl: $(H_{39}C_{20})$ und das Behenyl: $(H_{43}C_{22})$. Von beiden sind nur einige Salze bekannt. Das Hydriumarachylat (Arachinsäure) wird aus dem Fett der Erdnuss, *Arachis hypogea*, dargestellt. Das Hydriumbehenylat (Behensäure) wird aus dem Behenöl, welches durch Auspressen der Behennüsse *Moringa nux Behen* gewonnen wird, dargestellt.

Cerotyl.

$$(H_{53}C_{27}) = ((H_{53}C_{26}\ C) = [C_{54}H_{53}].$$

Hydriumcerotat: $H\ (H_{53}C_{27})\ O_2$; Cerotinsäure. Der in Weingeist lösliche Theil des Bienenwachses ist dieses Salz. — Wachsartig krystallinische, bei 78^0 schmelzende Masse; unter gewissen Vorsichtsmaassregeln ohne Zersetzung destillirbar.

Cerylcerotat: $(H_{55}C_{27})\ (H_{53}C_{27})\ O_2$ ist der Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses.

Melissyl.

$$(H_{59}C_{30}) = ((H_{59}C_{29})\ C) = [C_{60}H_{59}].$$

Hydriummelissylat: $H\ (H_{59}C_{30})\ O_2$, Melissinsäure. Entsteht durch Erhitzen von Melylhydrat mit Natronkalk; schmilzt bei 88^0.

Wachsarten.

Von diesen sind nur das Bienenwachs und das chinesische Wachs näher untersucht.

Das Bienenwachs besteht im Wesentlichen aus Hydriumcerotat und Melylpalmitat. Ersteres ist in kochendem Weingeist löslich und kann dadurch von dem Melylpalmitat getrennt werden.

Das chinesische Wachs, dessen Abstammung man noch nicht mit Sicherheit kennt, besteht seiner Hauptmasse nach aus Cerylcerotat.

C. Elektropositive monodige Radicale der Formel: $H_{2n-1}\ C_n$. (Allylgruppe.)

Von dieser Klasse sind bis jetzt nur die Verbindungen eines Radicals, des Allyls: H_5C_3 näher studirt. Die Existenz zweier anderer Radicale der Formeln: $H_3\ C_2$ u. $H_9\ C_5$ ist wahrscheinlich gemacht. Nach der generellen Formel: $H_{2n-1}\ C_n$ wären diese Radicale mit den entsprechenden elektronegativen der Acetylreihe isomer. Für die elektropositiven Radicale der Aethylreihe wurde oben die auseinander gezogene Formel: $(H_{2n+1}\ C_n)\ (H_2\ C)$ aufgestellt. Wendet man eine ähnliche Betrachtung auf die Radicale dieser Gruppe an, so gelangt man zu der Formel: $(H_{2n-1}\ C_n)\ (H_2\ C)$ oder $(((H_{2n+1}\ C_n)\ C)\ (H_2\ C))$. Wie wir nun die elektropositiven Radicale (Alkoholradicale) der Aethylreihe als Verbindungen des Hydriumcarbürs: $H_2\ C$ mit dem in der Reihe vorausgehenden Radical betrachten könnten, so liessen sich die elektropositiven Radicale der Allylgruppe als Verbindungen des Hydrocarbürs: $H_2\ C$ mit den elektronegativen Radicalen der Acetylreihe betrachten. Auch hier entspricht jedem elektropositiven Radical ein elektronegatives, welches sich von dem ersteren durch ein Minus von 2 Mgtn. Hydrium unterscheidet. Geben wir nun den elektropositiven Radicalen der Allylreihe die Formel: $(H_{2n-1}\ C_n)\ (H_2\ C)$, so wird die Formel der entsprechenden elektronegativen Radicale: $((H_{2n-1}\ C_n)\ C)$. Der Uebergang von dem einen in das andere Radical liesse sich dann durch folgendes Schema ausdrücken:

$$(H_3C_2)\ (H_2C) - 2\ H = ((H_3C_2)\ C)$$

Allyl — Acryl.

$$(H_3\ C)\ (H_2C) - 2\ H = ((H_3C)\ C)$$

Aethyl — Acetyl.

Es kann hier nur auf die Verbindungen des Allyls näher eingegangen werden:

Allyl.

$$(H_5C_3) = ((H_3C_2)\ (H_2C)) = [C_6H_5].$$

Verbindungen dieses Radicals finden sich im Senföl und Knoblauchöl.

Das Radical ist im isolirten Zustand bekannt und wird durch Einwirkung von Natrium auf das Allyliodür erhalten. Es ist eine sehr flüchtige, bei 59° siedende Flüssigkeit. Vereinigt sich mit Brom und Iod direct.

Allyliodür: $(H_5\ C_3)\ I$; wird durch Behandeln von Allylhydrat mit Iodphosphor, so wie durch Einwirkung des letztern auf Glycerin (Siehe dort) erhalten. Es ist eine bei 101° siedende, ätherisch, hintennach lauchartig riechende Flüssigkeit und bildet das Material zur Darstellung der meisten Allylverbindungen.

Allyloxür: $(H_5\ C_3)_2\ O$; Allyläther: $[C_6H_5O]$; durchdringend riechende, bei 85 bis 88° siedende Flüssigkeit.

Allylhydrat: H (H_5C_3) O; Allylalkohol: [C_6H_5O, $H O$], stechend riechende, bei 103° siedende Flüssigkeit. Bei Gegenwart von Platinschwarz liefert es unter Oxygenaufnahme sehr rasch Hydriumacrylit und -acrylat:

H ((H_3C_2) (H_2C)) O u. O giebt H_2O u. H (H_3C_3) O

H (H_3C_3) O u. O giebt H (H_3C_3) O_2.

Kalium und Natrium deplaciren aus dem Hydrat das Hydrium, indem Kalium- oder Natriumallyloxür entsteht. — Mit Hydriumsulfat liefert es Allyl-Hydriumsulfat.

Allylsulfür: (H_5C_3)$_2$ S; Schwefelallyl; es ist der Hauptbestandtheil des Knoblauchöls; künstlich erhält man es durch Wechselwirkung von Allyliodür und Kaliumsulfür. Gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit, welche bei 140° siedet und durchdringend nach Knoblauch riecht. In Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Allylsulfhydrat: H (H_5C_3) S; Allylmercaptan; penetrant riechendes, bei 90° siedendes Oel. — Giebt mit Quecksilberoxür Quecksilber-Allylsulfür.

Allylsulfocyanat: (H_5C_3) (C N) S; Schwefelcyanallyl: [$C_2N S_2$, C_6H_5]; ätherisches Senföl, *Oleum Sinapis aethereum*. Entsteht durch eine Art Gährungsprocess, wenn die zerstossenen Samen des schwarzen Senfs mit Wasser angerührt werden; durch Destillation kann man dann das Senföl für sich gewinnen. Künstlich kann man es durch Einwirkung von Allyliodür auf Kaliumsulfocyanat darstellen.

Das reine Senföl ist eine farblose bald gelblich werdende Flüssigkeit von sehr heftigem reizenden Geruch und brennendem Geschmack; auf der Haut zieht es Blasen. Siedepunkt 148°. Wird es mit Kaliumsulfür destillirt, so liefert es Allylsulfür (Knoblauchöl):

2 (H_5C_3) (C N) S u. K_2S giebt 2 K (C N) S u. (H_5C_3)$_2$S.

Von den übrigen Verbindungen des Allyls erwähnen wir nur noch folgende:

Dihydro-Allylnitrür: (H_5C_3) H_2, N; Triallylnitrür: (H_5C_3)$_3$ N; Allylammoniumhydrat: ((H_5C_3)$_4$N), H O.

D. Elektronegative Radicale der Formel: H_{2n-3} C_n.

(Acrylreihe.)

Von dieser Reihe kennt man bisher nur sieben Glieder. Werden die Kaliumsalze dieser Reihe mit Kaliumhydrat erhitzt, so liefern sie sämmtlich unter Entwicklung von Hydrium, Kaliumacetat und ein anderes Salz der Formel: K (H_{2n-1} C_n) O_2, welches also ebenfalls ein Radical der Acetylreihe enthält; so dass es den Anschein gewinnt, die Radicale der Acrylreihe stünden mit denen der Acetylreihe dadurch in Zusammenhang, dass in letzterem 1 Mgt. Hydrium durch 1 Mgt. Acetyl vertreten sei, z. B.:

K ((H_3C_2) C) O_2 u. 3 KHO geben K (H_3C_2) O_2 u. K (HC) O_2 u. K_2O u. 2 H.
Acrylat. Acetat. Formiat.

Ausserdem können, wie wir sahen, die Radicale der Allylreihe als Ver-

bindungen der Radicale der Aethylreihe mit 1 Mgt. Carbon betrachtet werden. Ihre generelle Formel ist: $((H_{2n+1}\ C_n)\ (H_2\ C))\ C)$. Die Radicale der Acrylreihe liessen sich als Verbindungen der Radicale der Acetylreihe mit einem Mgt. Carbon oder was dasselbe ist, als Verbindungen der Radicale der Aethylreihe mit 2 Mgtn. Carbon betrachten; ihre generelle Formel wäre: $((H_{2n+1}\ C_n)\ (H_2\ C)\ C_2)$. Das Auftreten des Aethyls bei der Behandlung ihrer Salze mit Kaliumhydrat liesse sich dann dadurch erklären, dass man annähme, die 2 Mgte. Carbon (ausserhalb des elektropositiven Radicals) vereinigten sich mit den 2 Mgtn. Hydrium des Hydrocarbürs: H_2C und einem Mgt. Hydrium des Kaliumhydrats zu Acetyl, so dass das Radical der Acetylreihe übrig bliebe.
$K\ ((H_{2n-1}\ C_n)\ (H_2C)\ C_2)\ O_2$ u. 3 KHO geben $K((H_{2n-1}\ C_n)\ C)\ O_2$ u. $K\ (H_3C_2)\ O_2$ u. K_2O u. 2 H.

Acryl.

$$(H_3\ C_3) = ((H_3\ C)\ C_2) = [C_6\ H_3].$$

Bisher sind nur Salze dieses Radicals bekannt.

Hydriumacrylit: $H\ (H_3\ C_3)\ O$; Acroleïn, Acrol: $[C_6\ H_4\ O_2]$. Es bildet sich unter dem Einfluss von Platinschwarz und Oxygen aus dem Allylhydrat. Es tritt stets auf bei der trocknen Destillation der Fette. (Der unangenehme Geruch, welcher sich nach dem Ausblasen eines Talglichtes entwickelt, rührt von diesem Stoff her). Am zweckmässigsten stellt man es dar durch Destillation eines Gemengs von Glycerin (siehe weiter unten) und Phosphorpentoxyd: $H_8\ C_3\ O_3 - 2\ H_2\ O = H\ (H_3\ C_3)\ O$. — Farblose, bei 52° siedende Flüssigkeit. Sie besitzt einen ganz unerträglichen Geruch, greift die Augen und die Schleimhäute stark an, löst sich in Wasser und liefert durch Aufhnahme von Oxygen

Hydriumacrylat: $H\ (H_3\ C_3)\ O_2$; Acrylsäure: $[C_6 H_3 O_3,\ H\ O]$. Bei 100° siedende Flüssigkeit, hat einen angenehm sauern Geruch; in Wasser löslich.

Kaliumacrylat: $K\ (H_3\ C_3)\ O_2$, liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydrat Kaliumacetat und Kaliumformiat.

Silberacrylat: $Ag\ (H_3\ C_3)\ O_2$, es entsteht unter Abscheidung von metallischem Silber, wenn das Hydriumacrylit mit Silberoxür behandelt wird.

Angelicyl.

$$(H_7\ C_5) = ((H_7\ C_3)\ C_2) = [C_{10} H_7].$$

Hydriumangelicat: $H\ (H_7\ C_5)\ O_2$; Angelicasäure: $[C_{10} H_7 O_3, H O]$. Es findet sich in der Wurzel von *Angelica archangelica* und mehrerer andern Pflanzen; entsteht bei der Behandlung des Römisch-Kamillenöls, welches wahrscheinlich Hydriumangelicit enthält, mit Kaliumhydrat. — Das Salz krystallisirt in Prismen, welche bei 45° schmelzen, bei 190° destilliren; in kaltem Wasser wenig löslich.

Das Kaliumangelicat liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydrat Kaliumacetat und Kaliumpropionat.

Oleyl.

$(H_{33}C_{18}) = ((H_{33}C_{16})\,C_2) = [C_{36}H_{33}]$.

Verbindungen dieses Radicals finden sich in den meisten thierischen und pflanzlichen Fetten, und zwar vorwiegend in den flüssigen oder leicht schmelzbaren.

Hydriumoleat: H $(H_{33}C_{18})\,O_2$; Oelsäure oder Oleïnsäure: $[C_{36}H_{33}O_3, HO]$; die Verbindung wird immer aus dem flüssigen Theil der Fette oder der Oele dargestellt (daher der Name Oelsäure). Die Reindarstellung ist sehr umständlich und schwierig; es kann hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Unter 14° ist das Hydriumoleat eine krystallinische Masse, über 14° eine geschmack- und geruchlose ölige Flüssigkeit; in Wasser fast unlöslich. Bei Luftzutritt wird es sehr rasch verändert, es wird gelb, ranzig riechend und schmeckend.

Mit Salpetersäure erhitzt liefert es verschiedene andere Hydriumsalze.

Das Hydriumoleat ist nicht flüchtig; beim Erhitzen über einen bestimmten Grad tritt vollständige Zersetzung ein; unter den Zersetungsproducten befindet sich Hydriumcapronat und -caprat und ein diodiges Salz, Hydriumsebacylat (Siehe weiter unten).

Höchst interessant ist das Verhalten des Hydriumoleats gegen die Dämpfe von Nitrogentrioxyd. Das flüssige Hydriumoleat wird dadurch nämlich in eine krystallinische Masse verwandelt, welche mit ihm die ganz gleiche Zusammensetzung hat; ausserdem ist noch zu erwähnen, dass schon eine ganz geringe Menge der Dämpfe hinreicht, um diese Veränderung in einer grossen Masse des Oleats zu bewirken. Diese neue Verbindung nennen wir Hydriumelaïdinat. Ihr gewöhnlicher Name ist Elaïdinsäure.

Die Oleate der Natriumgruppe sind in Wasser löslich und bilden einen Bestandtheil der Seifen. Das Bleioleat löst sich in Aether, welche Eigenschaft für die Reindarstellung des Hydriumoleats wichtig ist. —

Beim Erhitzen von Kaliumoleat mit Kaliumhydrat bildet sich Kaliumacetat und Kaliumpalmitat.

Das Hydriumelaïdinat: H $(H_{33}C_{18})\,O_2$ schmilzt erst bei 45°. — Das Kaliumelaïdinat verhält sich beim Erhitzen mit Kaliumhydrat wie das Oleat. —

Aus den trocknenden Oelen, wie Leinöl, Mohnöl, Nussöl, wird ein Hydriumsalz gewonnen, welches dem Hydriumoleat ähnlich ist, sich von demselben unter anderem aber auch dadurch unterscheidet, dass es mit Nitrogentrioxyd behandelt nicht Hydriumelaïdinat liefert.

Aus dem Ricinussöl kann ein Hydriumsalz der Formel: H $(H_{33}C_{18})\,O_3$ gewonnen werden; es führt den Namen Ricinölsäure. Bei der trocknen Destillation liefert es Hydriumoenanthylit und -oenanthylat. Wird das Kaliumsalz mit überschüssigem Kaliumhydrat erhitzt, so entsteht Kaliumsebacylat und Caprylhydrat. —

Ausser den besprochenen Radicalen dieser Reihe sind noch Verbindungen der Radicale Damalyl: $(H_{11}C_7)$, Hypogaeyl: $(H_{18}C_{16})$, Balaenyl: $(H_{35}C_{19})$ und Erucacyl: $(H_{47}C_{22})$ bekannt.

E. Elektropositive monodige Radicale der Formel: $H_{2n-7}C_n$.

(Phenylreihe.)

Von dieser Reihe kennt man bis jetzt 7 Glieder. Nur von dreien derselben ist das entsprechende elektronegative Radical bekannt. Sie unterscheiden sich von den elektropositiven Radicalen durch ein Minus von 2 Mgtn. Hydrium: $((H_{2n-7}C_n)(H_2C)) - 2H = ((H_{2n-7}C_n)C)$.

Phenyl.

$$(H_5C_6) = ((H_3C_5)(H_2C)) = [C_{12}H_5].$$

Die wichtigern Verbindungen dieses Radicals sind: Phenylchlorür: $(H_5C_6)Cl$ oder Chlorphenyl: $[C_{12}H_5Cl]$; siedet bei 136°.

Phenyloxür: $(H_5C_6)_2O$; Phenyläther: $[C_{12}H_5O]$, angenehm, nach Geranium riechendes, bei 260° siedendes Oel. — Ausserdem kennt man noch das Methyl-Phenyloxür, Aethyl-Phenyloxür und das Amyl-Phenyloxür.

Phenylhydrat: $H(H_5C_6), O$; Phenylalkohol, Phenyloxydhydrat, Phenol, Phenylsäure, Carbolsäure: $[C_{12}H_5O, HO]$. Findet sich in geringer Menge im Castoreum und im Harn. Es bildet sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen und wird gegenwärtig aus dem Theer fabrikmässig gewonnen. Krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, welche bei 350° schmelzen. Die Flüssigkeit siedet bei 185°. Es hat einen durchdringenden Geruch, schmeckt brennend. In Wasser nur wenig löslich; wirkt fäulnisswidrig, ist für Pflanzen und Thiere ein heftiges Gift. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch das Phenylhydrat blau gefärbt, Ferridsalze färbt es vorübergehend violettblau.

Auf das Verhalten zu Chlor, Brom, Salpetersäure etc. werden wir weiter unten zurückkommen. Kalium und Natrium deplaciren aus dem Hydrat das Hydrium.

Kaliumphenylat: $K(H_5C_6), O$; bildet farblose, zerfliessliche in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle.

Von den Salzen des Phenyls kennt man das Phenylacetat: $(H_5C_6)(H_3C_2)O_2$; Phenylphosphat: $(H_5C_6)_3PO_4$, das Hydrium-Phenylsulfat: $H(H_5C_6)SO_4$ und einige andere.

Durch Substitution von 1 Mgt. Hydrium in dem Ammoniak entsteht das

Phenyl-Dihydriumnitrür: $(H_5C_6)H_2, N$; Phenylamin, Anilin: $[C_6H_7N]$. Dieses Nitrür bildet sich auf sehr verschiedene Weise; durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylhydrat; bei der Destillation des Indigos für sich und mit Kaliumhydrat.

Es findet sich im Steinkohlentheer und wird daraus fabrikmässig gewonnen. Ausserdem erhält man das Anilin, indem man auf Nitrobenzol Hydrium im Moment seines Austretens aus Verbindungen einwirken lässt (Siehe Nitrobenzol).

Das Anilin ist im reinen Zustand eine farblose, bei 182° siedende Flüssigkeit; es besitzt einen aromatischen Geruch, wird an der Luft nach und nach

dunkler und verharzt; in Wasser nur wenig löslich. Die kleinste Menge erzeugt mit Chlorkalk oder andern oxydirenden Agentien wie Kaliumchromat und Schwefelsäure, eine intensiv violette Färbung. — Mit Hydriumsalzen vereinigt es sich direct zu Phenylammoniumsalzen. Das Chlorür bildet feine sublimirbare Nadeln. —

Anilinviolett und Anilinroth. Wird das Anilin mit gewissen Oxydationsmitteln (Chlorkalk oder Kaliumchromat) behandelt, so entsteht ein intensiv violetter Körper. Behandelt man das Anilin dagegen mit gewissen Metallchloriden (Zinnchlorid, Quecksilberchlorid), so tritt ein intensiv rother Körper, gewöhnlich Fuchsin genannt, auf. Beide, sowohl das Anilinviolett als das Fuchsin, finden in der Färberei Anwendung. —

Andere phenylhaltige Derivate des Ammoniaks sind: Methyl-Phenyl-Hydriumnitrür: $(H_3\,C)\,(H_5\,C_6)\,H,\,N$; Aethyl-Amyl-Phenylnitrür: $(H_5\,C_2)\,(H_{11}\,C_5)\,(H_5\,C_6)\,N$; Methyl-Aethyl-Amyl-Phenyliumhydrat: $((H_3\,C)\,(H_5\,C_2)\,(H_{11}\,C_5)\,(H_5\,C_6),\,N)\,H,\,O$ etc.

Hydrophenyl: $H\,(H_5\,C_6)$; Phenylwasserstoff, Benzin, Benzon, Benzol: $[C_{12}H_6]$.

Das Benzol bildet sich bei der trocknen Destillation verschiedener Stoffe, so auch der Steinkohlen, und wird aus dem Steinkohlentheer fabrikmässig dargestellt (Benzin).

Das reine Hydrophenyl ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses dünnflüssiges Oel von angenehmem Geruch; es wird bei 0^0 starr und schmilzt wieder bei 5^0; zwischen 70 und 71^0 beginnt es zu sieden. Brennt mit hellleuchtender Flamme. Ist ein gutes Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuck und Guttapercha.

Chlor-, brom- und nitrogendioxydhaltige Derivate der Phenylverbindungen.

Es wird hier nur der wichtigsten Erwähnung geschehen.

Dichlorphenylhydrat: $H\,(H_3\,Cl_2,\,C_6),\,O$; Tribromphenylhydrat: $H\,(H_2\,Br_3,\,C_6),\,O$; Nitrophenylhydrat: $H\,(H_4\,(N\,O_2),\,C_6),\,O$; Dinitrophenylhydrat: $H\,(H_3\,(N\,O_2)_2,\,C_6),\,O$ und

Trinitrophenylhydrat: $H\,((H_2\,(N\,O_2)_3,\,C_6),\,O$; Trinitrophenylsäure, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure: $[C_{22}H_2(N\,O_4)_3\,O,\,H\,O]$. In dieser interessanten Verbindung haben die 3 Mgt. Nitrogendioxyd dieselbe Function, wie 3 Mgt. Hydrium, oder was dasselbe ist, wie 3 Mgte. Chlor. Sie bildet sich durch längere Behandlung von Phenylhydrat mit Salpetersäure. Es wird dabei das Hydrium des Radicals Aequivalent für Aequivalent durch Nitrogendioxyd substituirt. Ausserdem entsteht sie noch aus vielen andern Stoffen: Indigo, Seide, verschiedenen Harze etc., wenn diese mit Salpetersäure behandelt werden.

Das Hydrat krystallisirt in hellgelben, stark glänzenden Schuppen oder langen Oktaëdern, welche beim Erwärmen schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimiren; beim raschen Erhitzen tritt Verpuffung ein.

In kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol leicht löslich. Die Lösungen sind gelb gefärbt und besitzen einen sehr bittern Geschmack. Wirkt giftig.

Das Trinitrophenylhydrat färbt Seide und Wolle schön gelb, und findet deshalb in der Färberei Anwendung. (Die gelben Flecken, welche Salpetersäure auf der Haut oder wollenen Stoffen hervorbringt, verdanken ihre Farbe diesem Hydrat).

Die übrigen trinitrophenylhaltigen Oxüre sind gelb oder roth, meist krystallisirbar. Beim Erhitzen verpuffen sie sehr heftig, einige schon durch Schlag. Sie entstehen meist durch Einwirkung der betreffenden Oxüre auf das Hydriumtriphenylhydrat.

Das Ammoniumtrinitrophenyloxür: $((H_4 N)\ (H_2\ (N O_2)_3,\ C_6),\ O$; krystallisirt in glänzenden gelbrothen Säulen. Die Kaliumverbindung: $K\ (H_2\ (N O_2)_3,\ C_6)\ O$, krystallisirt in gelben Nadeln, welche beim Erhitzen und auch schon unter dem Schlage verpuffen.

Auch in den Nitrüren des Phenyls kann das Hydrium des Radicals durch die elektronegativen Monode und das Nitrogendioxyd substituirt werden. Es wird genügen von einigen dieser Verbindungen die Formeln anzugeben:

$(H_4 Cl,\ C_6)\ H_2,\ N$; $(H_2 Cl_3,\ C_6)\ H_2,\ N$; $(H_2 B_2 Cl,\ C)\ H_2,\ N$;
$(H_4 I,\ C_6)\ H_2,\ N$; $(H_4\ (N O_2)\ C_6)\ H_2,\ N$; $(H_2\ (N O_2)_3 C)\ H_2,\ N$;
$(H_4 Cl,\ C_6)\ (H_5 C_2)_2,\ N$; $(H_4\ (N O_2),\ C_6)\ (H_5 C_2)\ H,\ N$.

Von den Derivaten des Hydrophenyls mögen folgende erwähnt sein: Hydrotrichlorphenyl: $H\ (H_2 Cl_3,\ C_6)$; Hydrotribromphenyl: $H\ (H_2 Br_3,\ C_6)$ und

Hydriumnitrophenyl: $H\ (H_4\ (N O_2),\ C_6)$: Nitrobenzol, künstliches Bittermandelöl: $[C_{12} H_5 N O_4]$. Es wird durch Behandeln von Hydrophenyl mit rauchender Salpetersäure erhalten. — Gelbliche, ölige Flüssigkeit, welche bei 3° krystallinisch erstarrt und bei 213° siedet; in Wasser unlöslich. Es riecht ganz ähnlich wie Bittermandelöl und wird daher in der Parfümerie verwendet. — Durch Reductionsmittel, wie Ammoniumsulfür und Hydrium *in statu nascendi* wird es in Phenyl-Dihydriumnitrür übergeführt:

$$H\ (H_4\ (N O_2),\ C_6) + 6\ H = 2\ H_2 O + (H_5 C_6)\ H_2,\ N.$$

Benzyl.

$$(H_7 C_7) = ((H_5 C_6)\ (H_2 C)) = [C_{14} H_7].$$

Die wichtigern Verbindungen dieses Radicals sind:

Benzylchlorür $(H_7 C_7)\ Cl$; bei 175° siedende Flüssigkeit. Mit Kaliumhydrat liefert es Benzylhydrat und Kaliumchlorür.

Benzyloxür: $(H_7 C_7)_2 O$; zwischen 300 und 315° siedende ölige Flüssigkeit. —

Benzylhydrat: $(H_7 C_7)\ H,\ O$; Benzylalkohol: $[C_{14} H_7 O,\ H O]$; man erhält dieses Hydrat neben Kaliumbenzoat durch Behandeln von Bittermandelöl (Hydriumbenzoit: $H\ (H_5 C_7),\ O$) mit einer alkoholischen Kalilösung: $2\ H\ (H_5 C_7),O$ u. $K\ H,\ O$ giebt $K\ (H_5 C_7)\ O_2$ u. $H\ (H_7 C_7)\ O$.

Es hat einen angenehmen Geruch und siedet bei 206°; in Wasser un-

löslich. Durch oxydirende Einflüsse geht das Benzylhydrat in Hydriumbenzoit und -benzoat über:

$$H\ (H_7C_7)\ O - 2\ H = H\ (H_5C_7)\ O$$
$$H\ (H_5C_7)\ O + O = H\ (H_5C_7)\ O_2.$$

Dihydro-Benzylnitrür: $(H_7C_7)\ H_2$, N; Benzylamin; Toluidin; entsteht bei der Behandlung von Hydrium-Nitrobenzyl mit Hydriumsulfür; es krystallisirt in grossen farblosen Blättern, welche bei 40° schmelzen und bei 198° sieden. Verbindet sich direct mit Hydriumsalzen.

Hydrobenzyl: $H\ (H_7C_7)$; Benzylwasserstoff, Toluol: $[C_{14}H_8]$. Findet sich im Steinkohlentheer, bildet sich bei der trocknen Destillation mehrerer Harze, besonders des Tolubalsams. Es siedet bei 109°.

Hydrium-Nitrobenzyl: $H\ (H_6\ (NO_2), C_7)$; Nitrotoluol: $[C_{14}H_7NO_4]$; entsteht aus der vorigen Verbindung durch Behandeln mit Salpetersäure, riecht bittermandelölartig.

Xylyl.

$$(H_9C_8) = ((H_7C_7)\ H_2C) = [C_{18}H_8].$$

Von diesem Radical sind nur sehr wenige Verbindungen bekannt.

Hydroxylyl: $H\ (H_9C_8)$; Xylylwasserstoff, Xylol: $[C_{16}H_{10}]$; ist in dem öligen Theil enthalten, welcher aus dem rohen Holzgeist durch Wasser abgeschieden wird; findet sich auch im Steinkohlen- und Holztheer; aromatisch riechende, bei 128 bis 130° siedende Flüssigkeit.

Durch Behandeln mit Salpetersäure erhält man daraus das

Hydrium-Nitroxylyl: $H\ (H_8\ (NO_2),\ C_8)$, welches durch Behandlung mit Reductionsmitteln in

Xylyl-Dihydriumnitrür: $(H_9C_8)\ H_2$, N, Xylylamin, übergeht.

Cumyl.

$$(H_{11}C_9) = ((H_9C_8)\ (H_2C)) = [C_{18}H_{11}].$$

Auch von diesem Radical sind nur sehr wenig Verbindungen bekannt.

Hydrocumyl: $H\ (H_{11}C_9)$: Cumol: $[C_{18}H_{12}]$. Findet sich im leichten Steinkohlen- und Holztheer, im rohen Holzgeist und bildet sich bei der Destillation von Calciumcuminat mit überschüssigem Kalk. Angenehm aromatisch riechende, bei 151° siedende Flüssigkeit. Durch Behandlung mit Salpetersäure liefert es

Hydrium-Nitrocumyl: $H\ (H_{10}\ (NO_2)\ C_9)$; und dieses giebt mit Reductionsmitteln das

Cumyl-Dihydriumnitrür, Cumylamin: $(H_{11}C_9)\ H_2$, N.

Cymyl.

$$(H_{13}C_{10}) = ((H_{11}C_9)\ (H_2C)) = [C_{20}H_{13}].$$

Cymylhydrat: $H\ (H_{13}C_{10})\ O$; Cuminalkohol: $[C_{20}H_{13}O, HO]$. Wird auf analoge Weise, wie das Phenylhydrat, durch Behandlung des Hy-

driumcuminylits: H $(H_{11}\,C_{10})$ O (Cymylaldehyd) mit weingeistiger Kalilauge erhalten: 2 H, $(H_{11}\,C_{10})$ O u. K H O geben K $(H_{11}C_{10})$ O_2 u. $(H_{11}\,C_{10})$ O. Es besitzt einen schwach aromatischen Geschmack, siedet bei 243⁰. —

Hydrocymyl: H $(H_{13}\,C_{10})$; Cymol: $[C_{20}\,H_{14}]$. Findet sich im Römisch-Kamillenöl und einigen andern aus Samen gewonnenen flüchtigen Oelen, so wie im leichten Steinkohlentheer. Angenehm nach Citronen riechende, bei 175⁰ siedende Flüssigkeit.

Mit Salpetersäure liefert es

Hydrium-Nitrocymyl: H $(H_{12}\,(N\,O_2),\,C_{10})$; Nitrocymol, eine röthlich braune Flüssigkeit, aus welcher durch Reductionsmittel

Cymyl-Dihydriumnitrür: $(H_{13}\,C_{10})$ H_2, N, Cymylamin erhalten werden kann.

D. Elektronegative Radicale der generellen Formel: $H_{2n-9}\,C_n$.

(Benzoylreihe.)

Giebt man den elektropositiven Radicalen der vorigen Reihe die generelle Formel: $((H_{2n-7}\,C_n)\,(H_2\,C))$, so könnte man diese durch die Formel: $((H_{2n-7}\,C_n)\,C)$ bezeichnen. Erstere würden dadurch negativ, dass aus ihnen die 2 Mgte. Hydrium des Hydrocarbürs: $H_2\,C$ austreten. — Mann kennt von dieser Reihe bis jetzt nur die dem Benzyl, Xylyl und Cymyl entsprechenden Radicale.

Benzyl: $(H_5\,C_6)\,(H_2\,C)$ ∸ Benzoyl: $((H_5\,C_6)\,C)$
Xylyl: $(H_7\,C_7)\,(H_2\,C)$ ∸ Toluyl: $((H_7\,C_7)\,C)$
Cymyl: $(H_{11}\,C_9)\,(H_2\,C)$ ∸ Cuminyl: $((H_{11}\,C_9)\,C)$.

Benzoyl.

$$(H_5\,C_7) = ((H_5\,C_6)\,C) = [C_{14}\,H_5].$$

Die Verbindungen dieses Radicals wurden mit ganz besonderer Sorgfalt studirt, und die dabei erhaltenen Resultate waren für die Entwicklung der theoretischen Chemie von hervorragendem Einfluss.

Benzoyloxyd: $(H_5\,C_7)_2\,O_3$; Benzoësäureanhydrid: $[C_{14}\,H_5\,O_3]$. Es entsteht bei der Wechselwirkung von Benzoyloxychlorid und Natriumbenzoat:

Na $(H_5\,C_7)$ O_2 u. $(H_5\,C_7)$, O Cl giebt Na Cl u. $(H_5\,C_7)_2\,O_3$.

Farblose rhombische Prismen, welche bei 40⁰ schmelzen und bei 310⁰ sublimiren. Schmilzt in kochendem Wasser und liefert damit nach und nach Hydriumbenzoat. Mit den Oxüren überhaupt bildet es Salze, Benzoate, der generellen Formel: Me $(H_5\,C_7)$ O_2.

Hieher gehören noch folgende Oxyde: Benzoylacetyloxyd: $(H_5\,C_7)$ $(H_3\,C_2)$, O_3; Benzoyl-Valeryloxyd: $(H_5\,C_7)$ $(H_9\,C_5)$, O_3 etc.

Benzoyloxychlorid: $(H_5\,C_7)$, O Cl; Benzoylchlorür; Chlorbenzoyl: $[C_{14}\,H_5\,O_2)\,Cl]$.* Es entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Hy-

* Es ist hier zu bemerken, dass man unter Benzoyl allgemein die Atomgruppe: $[C_{14}\,H_5\,O_2]$ versteht, und nennt diese ein sauerstoffhaltiges Radical. Ebenso nimmt man

driumbenzoit, von Phosphorpentachlorid auf Hydriumbenzoat, von Phosphoroxychlorid auf Natriumbenzoat:

$H (H_5 C_7) O_2$ u. $P Cl_5$ geben $H Cl$ u. $P O Cl_3$ u. $(H_5 C_7) O Cl$
Hydriumbenzoat — Benzoyloxychlorid.

$3 Na (H_5 C_7) O_2$ u. $P O Cl_3$ geben $Na_3 P O_4$ u. $3 (H_5 C_7) O Cl$
Natriumbenzoat — Benzoyloxychlorid.

Das Benzoyloxychlorid ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, von zu Thränen reizendem Geruch. Sie siedet bei 196°. Die Dichte des Gases ist: 70,2. Das Mischungsgewicht entspricht also 2 Volumen des Gases. (Condensation auf 2 Volumen). In Wasser sinkt es unter und setzt sich damit in Hydriumchlorür und Hydriumbenzoat um: $(H_5 C_7) O Cl$ u. $H_2 O$ giebt $H Cl$ u. $H (H_5 C_7) O_2$.

Es kann über Aetzkalk abdestillirt werden, ohne Veränderung zu erleiden. —

Mit Kaliumbromür und Kaliumiodür liefert das Benzoyloxychlorid Benzoyloxybromid und -iodid. —

Benzoate. Ihre generelle Formel ist: $Me (H_5 C_7) O_2$; gewöhnlich werden sie benzoësaure Salze [$Me O, C_{14} H_5 O_3$] genannt. Sie sind meist in Wasser löslich; bei der trocknen Destillation liefern sie unter andern Producten Hydrophenyl und Phenylbenzoat. Werden die concentrirten Lösungen mit Hydriumsalzen versetzt, so krystallisirt sogleich Hydriumbenzoat aus.

Hydriumbenzoat: $H (H_5 C_7) O_2$; Benzoësäure: [$C_{14} H_5 O_3, H O$]. Es findet sich in vielen Harzen und ätherischen Oelen, vor allem im Benzoëharz (wovon der Name abgeleitet ist); ausserdem in grosser Menge im gefaulten Pferde- und Rinderharn.

Man gewinnt das Hydriumbenzoat entweder aus dem Benzoëharz oder aus gefaultem Pferdeharn.

Um es aus dem Harz darzustellen, bringt man das gepulverte Harz in ein flaches Gefäss, überbindet dasselbe mit Filtrirpapier und setzt auf das Ganze einen Papierhut. Beim Erhitzen verpflüchtigt sich das Hydriumbenzoat, durchdringt das Filtrirpapier und setzt sich an dem Papierhut in schönen nadelförmig blättrigen Krystallen ab. — Oder man kocht das Harz längere Zeit mit Kalkmilch, um das Hydriumbenzoat in leicht lösliches Calciumbenzoat überzuführen, concentrirt die filtrirte Lösung, und versetzt sie mit Hydriumchlorür, worauf sich das Hydriumbenzoat in blättrigen Kryställchen ausscheidet. — Auf ganz ähnliche Weise erhält man das Salz aus dem faulen Pferdeharn.

Ausserdem entsteht es bei der Oxydation des Hydriumbenzoits (Bittermandelöl) und beim Kochen von Hippursäure mit Salzsäure.

Das Hydriumbenzoat krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen oder Nadeln; schmilzt bei 121° und siedet bei 249°. Die Dichte des Dampfes ist: 61. Es entspricht also 1 Mischungsgewicht 2 Volumen des Gases. Die Dämpfe

noch viele andere sauerstoffhaltige Radicale, wie Acetyl: [$C_4 H_3 O_2$], Propyl: [$C_6 H_5 O_2$] etc. an. Aus der bisherigen Entwicklung und aus der folgenden wird sich aber ergeben, dass eine derartige Annahme bei dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft zum Mindesten überflüssig ist. —

reizen zu Husten und Thränen und greifen überhaupt die Schleimhäute heftig an. In kaltem Wasser wenig löslich.

Das Hydriumbenzoat geht im thierischen Organismus in Hydriumhippurat über, als welches es sich im Harn findet (Siehe Hydriumhippurat). Durch Behandlung mit Salpetersäure liefert das Hydriumbenzoat unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd Hydriumnitrobenzoat; durch Behandlung mit Chlor entstehen Chlorderivate des Hydriumbenzoats.

Hydriumnitrobenzoat: H $(H_4 (N O_2) C_7) O_2$; Nitrobenzoësäure: $[C_{14} H_4 (N O_4) O_3, H O]$; krystallinisch, schmilzt bei 127°, beginnt aber schon bei 110° zu sublimiren. Die übrigen Nitrobenzoate sind meist in Wasser löslich, verpuffen in der Wärme.

Calciumbenzoat: Ca $(H_5 C_7) O_2 + 2 H_2 O$; krystallisirt in Nadeln und Körnern. Bei der trocknen Destillation liefert es unter andern Producten Hydrophenyl. —

Kupferbenzoat: Cu $(H_5 C_7) O_2$; krystallisirt in kleinen Nadeln. Bei der trocknen Destillation liefert es Hydriumbenzoat, Hydrophenyl, Phenylhydrat, Phenyloxür, Phenylbenzoat. —

Silberbenzoat: Ag $(H_5 C_7) O_2$; krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in glänzenden Blättchen.

Aethylbenzoat: $(H_5 C_2) (H_5 C_7) O_2$; riecht angenehm, siedet bei 203°. — Amylbenzoat: $(H_{11} C_5) (H_5 C_7) O_2$; siedet zwischen 252 und 284°.

Phenylbenzoat: $(H_5 C_6) (H_5 C_7) O_2$; farblose Prismen, welche beim Erwärmen angenehm nach Geranien und Rosen riechen; schmelzen bei 78°. Mit schmelzendem Kaliumhydrat liefert es Kaliumbenzoat und Kalium-Phenyloxür.

Hydriumbenzoit: H $(H_5 C_7)$ O; Benzoylwasserstoff: $[C_{14} H_5 O_2, H]$; Benzaldehyd, Bittermandelöl, *Oleum Amygdalarum amararum*. Es bildet sich aus dem Phenylhydrat, dem Hydriumcinnamylat, dem Styrylhydrat, dem Styrylcinnamylat bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln und vor Allem bei der Gährung der mit Wasser zu einem Brei angerührten zerstossenen bittern Mandeln (wovon auch der Name Bittermandelöl herrührt).

Das Bittermandelöl ist nicht als solches in den bittern Mandeln enthalten, sondern bildet sich erst aus einem andern Stoff, dem Amygdalin, durch eine Art Gährungsprocess. Neben dem Amygdalin enthalten die bittern Mandeln einen eiweissartigen Körper, das sogenannte Emulsin. Beide Stoffe, so scheint es, sind in den bittern Mandeln nicht in directer Berührung, werden sie aber zerstossen und Wasser zugefügt, so wirkt das Emulsin als Ferment und das Amygdalin liefert unter Aufnahme von Wasser Bittermandelöl, Traubenzucker und Blausäure. Die Entstehung dieser Stoffe lässt sich durch folgendes Schema geben:

$H_{27} C_{20} N O_{11}$ u. $2 H_2 O$ geben $H (C N)$ u. $2 H_{12} C_6 O_6$ u. $H (H_5 C_7) O$.

Zur Darstellung des Bittermandelöls werden die bittern Mandeln zerkleinert, durch Auspressen vom fetten Oel befreit, mit Wasser zum Brei angerührt und nach 24stündigem Stehen der Destillation unterworfen. Das mit

dem Wasser übergehende blausäurehaltige Bittermandelöl setzt sich am Boden ab, und wird dann durch Schütteln mit Ferrochlorür und Kalkmilch von der Blausäure befreit.

Das über dem Bittermandelöl in der Vorlage sich ansammelnde Wasser ist eine Lösung von Bittermandelöl und Blausäure. (Aehnliche Flüssigkeiten sind das Kirschlorbeerwasser, erhalten durch Destillation der Blätter von *Prunus Laurocerasus*, und das Kirschwasser, erhalten durch Destillation der mit den Kernen zerstossenen Kirschen. —

Das Hydriumbenzoit ist eine farblose, gewöhnlich aber blassgelbe ölige angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,043 specifischem Gewicht. Siedepunkt: 180°. Mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar, und auch in 30 Th. Wasser löslich. — (Das reine Bittermandelöl ist nicht giftig; die giftigen Eigenschaften des rohen Bittermandelöls rühren von der beigemengten Blausäure her). —

An der Luft nimmt das Hydriumbenzoit rasch Oxygen auf und geht in Hydriumbenzoat über, welches sich aus dem noch unveränderten Oel in Krystallen ausscheidet.

Wird es mit einer wässrigen Lösung von Hydrium-Natriumsulfit geschüttelt, so bilden sich Krystalle von Natrium-Benzoylsulfit: $Na(H_5C_7)SO_3 + H_2O$. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge giebt es Kaliumbenzoat und Benzylhydrat (Siehe weiter oben). — Im thierischen Organismus geht es in Hydriumhippurat über. —

Phenylbenzoit: $(H_5C_6)(H_5C_7)O$; Benzaceton, Benzophenon: $[C_{26}H_{10}O_2]$; findet sich unter den Producten der trocknen Destillation des Calciumbenzoats. — Aromatisch riechende rhombische Prismen, welche bei 46° schmelzen und bei 315° ohne Zersetzung flüchtig sind.

Hydriumsulfobenzoit: $H(H_5C_7)S$; bildet sich durch Einwirkung einer weingeistigen Lösung von Schwefelammonium auf Bittermandelöl. Weisses, krystallinisches Pulver von unangenehmem Zwiebelgeruch.

Amidobenzoit: $(H_2N)(H_5C_7)O$; Benzamid. Es entsteht durch Wechselwirkung von Ammoniak und Benzoyloxychlorid: $2H_3N$ u. $(H_5C_7)OCl$ geben $(H_4N)Cl$ u. $(H_2N)(H_5C_7)O$; von Ammoniak und Benzoyloxyd: $2H_3N$ u. $(H_5C_7)_2O_3$ giebt H_2O u. $2(H_2N)(H_5C_7)O$; und durch Wechselwirkung von Ammoniak und Aethylbenzoat: H_3N u. $(H_5C_2)(H_5C_7)O_2$ giebt $H(H_5C_2)O$ u. $(H_2N)(H_5C_7)O$. — Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115° schmelzen, und in höherer Temperatur flüchtig sind. In kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich. Beim Kochen mit Alkalien bilden sich die entsprechenden Benzoate und Ammoniak, beim Kochen mit Hydriumsalzen die entsprechenden Ammoniumsalze und Hydriumbenzoat. — Ausserdem kennt man noch das Phenylamidobenzoit: $((H_5C_6)H, N)(H_5C_7)O$. Auch soll eine Verbindung der Zusammensetzung: $(H_5C_6)2(H_5C_7)O$ oder $(C_{12}H_5)(C_{14}H_5O_2)_2, N$ (Phenyldibenzamid) dargestellt sein. —

Hydriumamidobenzoat: $H(H_4(H_2N)C_7)O_2$; Benzaminsäure: $[C_{14}H_4(H_2N)O_3, HO]$. Wird aus dem Ammoniumsalz erhalten, welches ent-

steht, wenn man auf Ammoniumnitrobenzoat Hydriumsulfür einwirken lässt: $(H_4 N)$ $(H_4 (N O_2) C_7)$ O_2 u. $3 H_2 S$ geben $(H_4 N)$ $(H_4 (H_2 N) C_7)$ O_4 u. $2 H_2 O$ u. 3 S. — In kaltem Wasser ist das Hydriumsalz wenig löslich; aus heissem schiesst es in kleinen Nadeln oder Warzen an. Mit den Dämpfen aus Nitrogentrioxyd behandelt geht es in Hydriumbenzoët (Oxybenzoësäure) über:

$2 H$ $(H_4 (H_2 N) C_7)$ O_2 u. $N_2 O_3$ geben $H_2 O$ u. $4 N$ u. $2 H$ $(H_5 C_7)$ O_3
Hydriumamidobenzoat Hydriumbenzoët.

Hydriumhippurat: H $(H_8 C_9 N)$ O_3 oder H $(H_4 ((H_2 N) H_2, C_2) C_7)$ O_3; Hippursäure: $[C_{18} H_8 N O_5, H O]$. Diese Verbindung, welche hauptsächlich beim Stoffwechsel der Herbivoren auftritt, kann auf folgende Weise künstlich dargestellt werden: man lässt auf das Zinkamidoacetat (Siehe oben Glycin), Benzoyloxychlorid einwirken. Die dabei stattfindende Reaction lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

Zn $(H_2 (H_2 N) C_2)$ O_2 u. $(H_5 C_7)$ $O Cl$ geben $Zn Cl$ u. H $(H_4 (H_2 (H_2 N) C_2) C_7)$ O_3,

oder man erhitzt Hydriumbenzoat und Hydriumamidoacetat (Glycin) in zugeschmolzenen Glasröhren auf 160 bis 180°:

H $(H_5 C_7)$ O_2 u. H $(H_2 (H_2 N) C_2)$ O_2 geben $H_2 O$ u. H $(H_4 (H_2 (H_2 N) C_2) C_7)$ O_3.

Oben bei dem Hydriumbenzoat wurde schon bemerkt, dass dieses, wenn es genossen wird, (gleichgültig, von Herbivoren oder Carnivoren), in das Hippurat übergeht, welches im Harne leicht nachgewiesen werden kann.

Dargestellt wird die Hippursäure stets aus frischem Pferde- oder Rinderharn. Der Harn wird zu dem Ende mit Kalkmilch versetzt, um das Hydriumhippurat in Calciumhippurat überzuführen. Die Flüssigkeit wird nun rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure versetzt, worauf sich Hydriumhippurat in kleinen Krystallen ausscheidet, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das Hydriumhippurat ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in kochendem. Aus der heissen Lösung scheidet es sich in grossen weissen Prismen aus. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst und liefert dann Hydrium- und Ammoniumbenzoat, Phenylcyanür, Hydriumcyanür und einen harzartigen Körper. — Wird es mit Hydriumsalzen erhitzt, so giebt es Hydriumbenzoat und salzähnliche glycinhaltige Verbindungen; ebenso liefert es mit Kalilauge gekocht Kaliumbenzoat und Kaliumamidoacetat (Vergleiche oben Glycin, Seite 785). — Diese Reactionen lassen sich vielleicht am einfachsten erklären, wenn man das Hydriumhippurat als ein Salz betrachtet, dessen intermediäres Glied Benzoyl ist, in welchem aber 1 Mgt. Hydrium durch das intermediäre Glied des Hydriumamidoacetats: $(H_2 (H_2 N), C_2)$ vertreten wäre.

Wird das Hydriumhippurat mit Bleimonoxyd und Wasser erwärmt, so entsteht neben Carbondioxyd und Wasser Amidobenzoit (Benzamid):

$$H (H_4 (H_2 (H_2 N) C_2) C_7) O_3 + 3 O = 2 C O_2 + H_2 O + (H_2 N) (H_5 C_7) O.$$

Wird das Hydriumhippurat mit den Dämpfen des Nitrogentrioxyds behandelt, so entsteht unter Entwicklung von Nitrogen ein anderes Hydriumsalz, welches man Benzoglycolsäure genannt hat. — Durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich Hydriumnitrohippurat.

Den Hippuraten scheint nach dem Wassergehalt zum Theil ein tetrodiger Charakter eigen zu sein.

Kaliumhippurate: K $(H_4 (H_2 (H_2 N) C_2) C_7) O_3 + H_2O$ und $K\frac{1}{2}H\frac{1}{2} (H_4 (H_2 (H_2 N) C_2) C_7) O_3 + H_2O$.

Calciumhippurat: $Ca_2 H_2 (H_4 (H_2 (H_2 N) C_2) C_7)_2 O_7 + 2 H_2O$; ganz analog wäre die Formel des Kupfersalzes; das Magnium-, Kobalt- und Nickelsalz enthalten 4 Mgt. Krystallwasser.

Toluyl.

$$(H_7 C_8) = ((H_7 C_7) C) = [C_{16} H_7].$$

Von diesem Radical sind nur sehr wenig Verbindungen bekannt:

Hydriumtoluat: $H (H_7 C_8) O_2$; Toluylsäure: $[C_{16} H_7 O_3, HO]$. Es entsteht durch Behandlung des Hydro-Cymyls (Cymols) mit Salpetersäure; krystallisirt aus der wässrigen Lösung in weissen Nadeln. Verhält sich in seiner Reaction dem Hydriumbenzoat ganz analog. Im thierischen Organismus geht es in eine der Hippursäure homologe Verbindung über, welcher man den Namen Tolursäure gegeben hat.

Cuminyl.

$$(H_{11} C_{10}) = ((H_{11} C_9) C) = [C_{20} H_{11}].$$

Cuminyloxyd: $(H_{11} C_{10})_2 O_3$; Cuminsäureanhydrid: $[C_{20} H_{11} O_3]$. Wird durch Wechselwirkung von Natriumcuminat und Cuminyloxychlorid erhalten. Oelige Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nach und nach zu Hydriumcuminat vereinigt.

Cuminyloxychlorid: $(H_{11} C_{10}) O Cl$. Entsteht durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Hydriumcuminat. Durch Einwirkung des Oxychlorids auf Kaliumcuminit soll Cuminylmonoxyd entstehen:

$$(H_{11} C_{10}) O Cl \text{ u. } K (H_{11} C_{10}) O \text{ giebt } K Cl \text{ u. } 2 (H_{11} C_{10}) O.$$

Hydriumcuminat: $H (H_{11} C_{10}) O_2$; Cuminsäure: $[C_{20} H_{11} O_3, HO]$. Wird aus den Kaliumcuminat mittelst Hydriumchlorür erhalten. (Das Kaliumcuminat entsteht, wenn in geschmolzenes Kaliumhydrat Cymylhydrat oder Hydriumcuminit (Römisch-Kümmelöl) tropfenweise eingetragen wird). Bei 200° schmelzende Nadeln. Es ist in seiner Reaction das Analogon des Hydriumbenzoats. Im thierischen Organismus geht es in eine mit der Hippursäure homologe Verbindung über.

Hydriumcuminit: $H (H_{11} C_{10}) O$; Cuminaldehyd, Cuminol: $[C_{20} H_{11} O, HO]$. Es ist ein Bestandtheil des Römisch-Kümmelöls. Aus diesem wird es mittelst Natrium-Hydriumsulfit abgeschieden und das erhaltene Natrium-Cymylsulfit mit Natriumcarbonat zerlegt. Aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet; geht durch Oxydationsmittel in das Cuminat über. —

Hier reihen sich noch die Verbindungen folgender Radicale an.

Cinnamyl.

$$(H_7 C_9) = [C_{18} H_7].$$

Cinnamyloxyd: $(H_7 C_9)_2 O_3$. Mikroskopische Nadeln, welche bei 127° schmelzen. — Cinnamyloxychlorid: $(H_7 C_9) O Cl$; schweres, bei 262° siedendes Oel.

Hydriumcinnamylat: H $(H_7\,C_9)\,O_2$. Zimmtsäure: $[C_{18}\,H_7\,O_3,\,H\,O]$. Es findet sich im flüssigen Storax, im Perubalsam, in altem Zimmtöl, im Tolubalsam. Man erhält es am zweckmässigsten aus dem Storax, indem man denselben mit Natriumcarbonat auskocht, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es entsteht auch durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Styrylhydrat (Siehe weiter unten):

$$H\,(H_9\,C_9)\,O \text{ u. } 2\,O \text{ geb. } H_2O \text{ u. } H\,(H_7\,C_9)\,O_2;$$

sowie durch Erhitzen von Hydriumbenzoit (Bittermandelöl) mit Acetyloxychlorid:

$$H\,(H_5\,C_7)\,O \text{ u. } (H_3\,C_2)\,O\,Cl \text{ geben } H\,Cl \text{ u. } H\,(H_7\,C_9)\,O_2.$$

Farblose Prismen, welche bei 137° schmelzen, in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Durch verschiedene Reactionen geben daraus Benzoylverbindungen hervor; so entsteht z. B. beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Kaliumbenzoat und -acetat:

$$H\,(H_7\,C_9)\,O_2 \text{ u. } 2\,K\,H\,O \text{ u. } H_2O \text{ geb. } 2\,H \text{ u. } K\,(H_5\,C_7)\,O_2 \text{ u. } K\,(H_3\,C_2)\,O_2.$$

Mit Bleimonoxyd liefert es Hydriumbenzoit und Bleibenzoat; mit Kaliumchromat und Schwefelsäure Hydriumbenzoit etc. Mit den übrigen Oxüren bildet es die entsprechenden Salze.

Hydriumcinnamylit: H $(H_7\,C_9)\,O$; Zimmtöl. Es ist der Hauptbestandtheil des ätherischen Zimmtöls: *Oleum Cinnamomi* und *Oleum Cassiae aethereum*. Es riecht nach Zimmt, siedet bei 220° und geht durch Oxydation in Hydriumcinnamylat über. Um aus dem Oel das reine Cinnamylit zu erhalten, wird es mit einer Lösung von Kalium-Hydriumsulfit versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle von Kalium-Cinnamylsulfit werden hierauf mit Schwefelsäure zersetzt.

Ausserdem entsteht es aus dem sogleich zu beschreibenden Styrylhydrat durch Einwirkung von Platinschwarz, sowie durch Einwirkung von Hydriumacetit auf Hydriumbenzoit: H $(H_3\,C_2)\,O$ u. H $(H_5\,C_7)\,O$ giebt $H_2\,O$ u. H $(H_7\,C_9)\,O$; durch Destillation eines Gemisches von Calciumcinnamylat und Calciumformiat.

Styrylcinnamylat: $(H_9\,C_9)\,(H_7\,C_9)\,O_2$. Zimmtsäure-Zimmtäther, Styracin: $[C_{18}\,H_9\,O,\,C_{18}\,H_7\,O_3]$. Dieses Salz findet sich im flüssigen Storax und Perubalsam. Man erhält es aus dem Storax, wenn man denselben zuerst mit Natriumcarbonat auskocht, den Rückstand mit kaltem Alkohol auszieht und dann mit kochendem Alkohol behandelt, aus welchem beim Erkalten das Stryacin auskrystallisirt. Durch Behandlung mit Kaliumhydrat erhält man Kaliumcinnamylat und

Styrylhydrat: H $(H_9\,C_9)\,O$. Zimmtalkohol, Styron: $[C_{18}\,H_9\,O,\,H\,O]$; seidenglänzende Nadeln, angenehm nach Hyacinthen riechend, bei 33° schmelzbar; bei 250° flüchtig.

Durch Oxydationsmittel liefert es Hydriumcinnamylit und -cinnamylat.

Ausserdem findet sich im flüssigen Storax noch ein Körper, welcher als eine Verbindung von Hydrium mit einem Radical der Formel: $(H_7\,C_8)$ betrachtet werden muss. Diese Verbindung führt den Namen:

Cinnamol oder **Styrol:** H $(H_7\,C_8)$. Es wird erhalten, wenn der Storax mit

Wasser destillirt wird, wobei es mit den Wasserdämpfen übergeht. Es entsteht auch beim Erhitzen von Kupfercinnamylat oder Bariumcinnamylat mit Bariumhydrat. Es ist eine ätherische Flüssigkeit, riecht ähnlich wie das Hydro-Phenyl (Benzol) und siedet bei 145°. —

Das Styrol hat die Eigenthümlichkeit, nach und nach, schneller beim Erwärmen, in eine glasartige Masse überzugehen.

Anisyl.

$(H_7C_8) = ((H_7C_7)\ C) = [C_{16}H_7]$.

Anisyloxyd: $(H_7C_8)_2O_3$; seidenglänzende, concentrisch gruppirte Nadeln, bei 99° schmelzbar, in höherer Temperatur flüchtig. — Anisyloxychlorid: $(H_7C_8)\ O_2Cl$; ölartige, durchdringend riechende, bei 262° siedende Flüssigkeit. —

Hydriumanisylat: $H\ (H_7C_8)\ O_2$; Anissäure: $[C_{16}H_7O_5, HO]$; wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf den festen Theil des Anisöls erhalten. Ebenso kann es aus dem Sternanisöl, dem Fenchelöl und Esdragonöl erhalten werden. — Aus der heissen wässrigen Lösung schiesst es in langen Nadeln an; schmilzt bei 175° und sublimirt in höherer Temperatur.

Hydriumanisylit: $H\ (H_7C_8)\ O_2$; anisylige Säure: $[C_{16}H_7O_4, HO]$. Es entsteht aus den oben erwähnten Oelen durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure. Aromatisch riechende Flüssigkeit; siedet bei 253°. Durch Oxydation geht es in das Anisat über. —

Cumaryl.

$(H_7C_9) = [C_{18}H_7]$.

Hydriumcumarat: $H\ (H_7C_9)\ O_3$; Cumarinsäure: $[C_{18}H_7O_5, HO]$. Entsteht beim Kochen des weiter unten zu erwähnenden Cumarins mit Kalilauge und Versetzen des Kaliumsalzes mit Salzsäure. Glänzende Nadeln, bei 190° schmelzend.

E. Elektropositive diodige Radicale der generellen Formel: $H_{2n}C_n$.

(Aethylenreihe.)

Die in diesem Abschnitt zu betrachtenden Radicale bilden eine homologe Reihe. Wie schon ihre generelle Formel zeigt, können sie sämmtlich als aus den Radicalen der Aethylreihe durch Verlust von 1 Mgt. Hydrium hervorgegangen betrachtet werden. Die Namen dieser Radicale werden dadurch gebildet, dass man an den des entsprechenden Radicals der Aethylreihe die Endung „en" anhängt. Der Zusammenhang der beiden Reihen ergiebt sich aus folgender Gegenüberstellung, wobei die auseinander gezogenen Formel der Radicale Anwendung finden:

Methyl:	(H (H_2C) — H	= Methylen:	(H_2C) (?)	
Aethyl:	(H_3C) (H_2C) — H	= Aethylen:	$((H_2C)$ $(H_2C))$	= (H_4C_2)
Propyl:	(H_5C_2) (H_2C) — H	= Propylen:	$((H_4C_2)$ $(H_2C))$	= (H_6C_3)
.		.		
.		.		
.		.		
.		.		
.		.		

Man sieht, wie bei den monodigen Radicalen, so auch bei den diodigen jedes folgende in der Reihe als eine Verbindung des vorhergehenden mit dem Hydrocarbür: H_2C zu betrachten ist. Dieses Hydrocarbür selbst wäre mit dem Methylen identisch oder isomer. (Das Methylen ist noch nicht im isolirtem Zustand bekannt).

Ein Mischungsgewicht dieser Radicale, welche meist im isolirten Zustand bekannt sind, ist stets 2 Mgtn. Hydrium aequivalent. Hiedurch ist der diodige Charakter dieser Radicale klar ausgesprochen. Auch verhalten sie sich in ihrer Reaction den diodigen Metallen, wie Zinn, Platin etc. ganz ähnlich.

Jedem der elektropositiven diodigen Radicale entsprechen zwei elektronegative diodige Radicale. Sie sind zwar, wie die elektronegativen monodigen Radicale, nicht im isolirtem Zustand bekannt, aber von den meisten existiren wohluntersuchte Verbindungen. Wie die elektronegativen Radicale der Acetylreihe, so gehen auch die elektronegativen diodigen aus ihren entsprechenden elektropositiven Radicalen durch Austritt von Hydrium hervor und zwar treten hier entweder 2 und 4 Mgt. Hydrium aus:

Aethylen:	$((H_2C)$ $(H_2C))$	Glycolyl:	$((H_2C)$ C)	Oxalyl:	(C_2)
Propylen:	$((H_4C_2)$ $(H_2C))$	Lactyl:	$((H_4C_2)$ C)	Malonyl:	$((H_2C)$ $C_2)$
Butylen:	$((H_6C_3)$ $(H_2C))$	Butyllacetyl:	$((H_6C_3)$ C)	Succinyl:	$((H_4C_2)$ $C_2)$
.		.		.	
.		.		.	
.		.		.	
.		.		.	
.		.		.	

Aus dieser Zusammenstellung wird ausserdem noch ersichtlich, in welcher Weise das Malonyl mit dem Glycolyl, das Succinyl mit dem Lactyl etc. in Relation steht. —

Die elektropositiven Radicale dieser Gruppe werden anderwärts zweiatomige Alkoholradicale genannt. Es wird hier von dieser Benennung kein Gebrauch gemacht.

Methylen.

$(H_2C) = [C_2H_2]$.

Das Radical ist nicht mit Sicherheit im isolirten Zustand bekannt, wohl aber kennt man einige seiner Verbindungen.

Aethylen.

$(H_4C_2) = ((H_2C)\ (H_2C)) = [C_4H_4]$.

Syn. Elayl, Aetherin, Carbyl, ölbildendes Gas, schweres Kohlenwasserstoffgas. — Diese Verbindung, welche der Hauptbestand-

theil des Beleuchtungsgases ist, entsteht, wie schon Seite 748 erwähnt wurde, neben Hydro-Methyl, wenn Carbon und Hydrium in *statu nascendi* mit einander in Berührung kommmen.

Es wird am Zweckmässigsten in reinem Zustand durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Gwth. Weingeist mit wenigstens 4 Theilen Schwefelsäure in geeigneten, mit Gasleitungsröhren versehenen Apparaten dargestellt. Um das starke Aufblähen der Masse zu verhindern, thut man gut so viel Sand zuzusetzen, dass davon alle Flüssigkeit aufgesaugt wird. Das Gas muss durch Kalilauge gewaschen werden, da sich immer etwas Schwefeldioxyd entwickelt. Davon abgesehen veranschaulicht folgendes Schema die Reaction:

$$(H_5 C_2) H, O \text{ u. } H_2 S O_4 \text{ giebt } H_2 S O_4 \text{ u. } H_2 O \text{ u. } (H_4 C_2).$$

Aus dem Aethylhydrat treten also die Bestandtheile des Wassers aus, welche vom Hydriumsulfat als Krystallwasser aufgenommen werden. (Aehnlich wie das Hydriumsulfat wirken auch andere Stoffe, welche Wasser als Krystallwasser aufnehmen; so z. B. das Zinkchlorür).

Ausserdem bildet sich das Gas beim Erhitzen (Destillation) vieler organischer Substanzen, namentlich der Harze, Fette, des Holzes, der Steinkohlen etc., und ist wie schon erwähnt, der wesentlichste Bestandtheil des gewöhnlichen Beleuchtungsgases.

Das Aethylen ist ein eigenthümlich riechendes Gas und geht durch starken Druck und eine Kälte von -110^0 in den flüssigen Zustand über. Die Dichte des Gases ist: 14. Es entspricht daher die Formel oder das Mischungsgewicht 2 Volumen; und es wird sich im Folgenden herausstellen, dass 1 Mgt. Aethylen stets 2 Volumen oder Mischungsgewichten Hydrium aequivalent ist. Hierin liegt der Grund, weshalb wir diesem Körper und den mit ihm homologen dieser Reihe einen diodigen Charakter zuschreiben.

Vom Wasser, auch vom Weingeist und Aether wird es nur in sehr geringer Menge aufgenommen. Es verbrennt mit hellleuchtender Flamme und detonirt mit Oxygen oder atmosphärischer Luft gemengt aufs Heftigste. — In der Rothglühhitze zersetzt es sich und liefert unter Abscheidung von Carbon Hydro-Methyl. Diese Zersetzung findet auch während des Brennens des Gases statt. Das abgeschiedene Carbon geräth ins Glühen und bedingt das starke Leuchten. Ist nicht genug Oxygen vorhanden, so tritt Russen der Flamme ein. (Dieser Vorgang findet beim Verbrennen aller Hydrocarbüre statt).

Unter gewissen Umständen vereinigt sich das Aethylen direct mit Hydriumsulfat zu Aethyl-Hydriumsulfat: $(H_4 C_2)$ u. $H_2 S O_4$ giebt $(H_5 C_2) H, S O_4$. Aus diesem lässt sich dann leicht das Aethylhydrat (Weingeist) erhalten.

Ebenso vereinigt sich das Aethylen direct mit Schwefeltrioxyd zu einer Verbindung, welche den Namen Carbylsulfat: $(H_4 C_2) (S O_3)_2$ erhalten hat. Wir werden auf diese Verbindung weiter unten zurückkommen.

Mit Chlor vereinigt es sich direct; auch kann im Aethylen das Hydrium Aequivalent für Aequivalent durch Chlor, Brom und Iod substituirt werden.

Aethylenchlorid: $(H_4 C_2) Cl_2$; Elaylchlorür, Oel des ölbildenden Gases: $[C_4 H_4, Cl_2]$. Man erhält es am einfachsten dadurch, dass man in zerstreutem Sonnenlicht in eine geräumige Flasche, deren Boden mit Wasser

bedeckt ist, Aethylen- und Chlorgas gleichzeitig einleitet. Das Aethylenchlorid condensirt sich zu öligen Tropfen, welche sich unter dem Wasser ansammeln.

Das Aethylenchlorid ist eine ölige Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack. Es siedet bei 82⁰. Die Dichte des Gases ist: 49,5. Es entspricht also, wie es die Regel verlangt, 1 Mischungsgewicht 2 Volumen des Gases (Condensation auf 2 Volume). In Wasser ist es fast unlöslich, in Weingeist und Aether löslich. — Wird es unter Wasser längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entsteht Hydriumchlorür und Aethylacetat: $2\,(H_4C_2)\,Cl_2$ u. $2\,H_2O$ giebt $(H_5C_2)\,(H_3C_2)\,O_2$ u. $4\,H\,Cl$. — Es lässt sich entzünden und verbrennt unter Bildung von Salzsäure mit russender Flamme. Durch Einwirkung von Chlor entstehen verschiedene Substitutionsproducte.

Aethylenbromid: $(H_4C_2)\,Br_2$; ist dem vorigen ganz ähnlich.

Aethyleniodit: $(H_4C_2)\,I_2$; es bildet sich bei der Einwirkung von Iod auf Aethylen im Sonnenlichte; lange seidenglänzende Nadeln; bei 70⁰ schmelzbar, spaltet sich bei 85⁰ in Aethylen und Iod. Dieses Iodid ist das Material zur Darstellung verschiedener Aethylenverbindungen. —

Von den Chlor- etc. Derivaten mögen die Formeln folgender Verbindungen genügen: $(H_3Cl,\,C_2)$; $(H_2Cl_2,\,C_2)$; $(H\,Cl_3,\,C_2)$; (Cl_4C_2). $(H_3Cl,C_2)\,Cl_2$; $(H\,Cl_3\,C_2)\,Cl_2$; $(Cl_4C_2)\,Br_2$; (Br_4C_2); $(H_3I,\,C_2)$.

Aethylenoxyd: $(H_4\,C_2)\,O$; Aethylenäther: $[C_4\,H_4\,O_2]$; wird durch successive Behandlung von Aethylenhydrat mit Salzsäure und Kalilauge erhalten. Es ist eine bei 13⁰ siedende Flüssigkeit. —

Aethylenhydrat: $H_2(H_4C_2),\,O_2$; Aethylenalkohol, Glycol, Aethylglycol: $[C_4H_4O_2,\,2HO]$. Entsteht durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Aethylenacetat: $(H_4\,C_2)\,(H_3\,C_2,\,O_2)_2$ u. $2\,K\,H\,O$ geben $2\,K\,(H_3\,C_2)\,O_2$ u. $H_2(H_4C_2),\,O_2$. — Es ist eine süss schmeckende Flüssigkeit, (davon der Name Glycol, welcher als Klassenname für sämmtliche Oxyde dieser Radicalgruppe angenommen wurde). Es siedet bei 195⁰ und ist in Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen löslich. Durch den Einfluss von Oxydationsmitteln liefert es Hydriumglycolat und Hydriumoxalat:

$$H_2(H_4C_2),\,O_2 \text{ u. } 2\,O \text{ geb. } H_2O \text{ u. } H_2((H_2C)\,C)\,O_3$$
$$H_2(H_4C_2)\,O_2 \text{ u. } 4\,O \text{ geb. } 2\,H_2O \text{ u. } H_2(C_2)\,O_3.$$

Aethylenacetat: $(H_4C_2)\,(H_3\,C_2,\,(O_2)_2$; es entsteht bei der Wechselwirkung von Aethyleniodid und Silberacetat: $(H_4\,C_2)\,I_2$ u. $2\,Ag,\,(H_3C_2)\,O_2$ geb. $2\,Ag\,I$ u. $(H_4\,C_2)\,((H_3C_2)\,O_2)_2$. Bei 185⁰ siedende Flüssigkeit; in Wasser wenig löslich.

Bei der Wechselwirkung von Aethylenbromür und Kaliumacetat entsteht Kaliumbromür und Hydro-Aethylenacetat: $2\,K\,(H_3\,C_2)\,O_2$ u. $(H_4\,C_2)\,Br_2$ u. $H_2\,O$ geb. $2\,K\,Br$ u. $H\,(H_3C_2)\,O_2$ u. $H\,(H_4C_2)\,(H_3\,C_2)\,O_3$.

Ausserdem wurden dargestellt Diaethyl-Aethylenoxyd: $(H_5\,C_2)_2\,(H_4\,C_2),O_2$; Hydro-Aethyl-Aethylenoxyd: $(H\,(H_5\,C_2)),\,(H_4C_2),\,O_2$ etc.

Es geht hieraus deutlich hervor, dass 2 Mgte. Hydrium, 2 Mgte. Aethyl, 1 Mgt. Hydrium u. 1 Mgt. Aethyl zusammen, einem Mgt. des diodigen Aethylens aequivalent sind.

Auch ein Aethylenmonosulfid: $(H_4C_2)S$ und -disulfid: $(H_4C_2)S_2$, sowie ein Aethylensulfhydrat: $H_2(H_4C_2)S_2$ sind dargestellt.

Aethylensulfat:* $(H_4\ C_2)\ (S\ O_3)_2$, gewöhnlich Carbylsulfat genannt. Die Verbindung entsteht, wie oben schon erwähnt, durch directe Vereinigung von Aethylen und Schwefeltrioxyd. Es ist eine krystallinische Substanz, welche durch Wasseranziehung ein diodiges Hydriumsalz liefert, das den Namen Aethionsäure erhalten hat. Wir werden es Hydriumaethionat nennen und durch : $H_2\ (H_4C_2)\ (S_2\ O_7)$ bezeichnen. Wird dieses Salz oder irgend ein anderes Aethiononat mit Wasser gekocht, so entsteht Hydriumsulfat und ein neues Hydriumsalz, welches den Namen Isäthionsäure führt. Wir könnten das Salz Hydriumisaethionat nennen und durch $H_2\ (H_4C_2)\ (S\ O_4)$ bezeichnen.

Von Interesse ist das Ammoniumisaethionat: $(H_4N)H, (H_4C_2), (SO_4)$, da dieses bei 200⁰ unter Abgabe von 1 Mgt. Wasser in Taurin: $(H_2N)\ H$, $(H_4C_2)\ S\ O_3$, einen aus der Galle abscheidbaren Körper, übergeht. Wir werden auf diesen weiter unten zurückkommen.

Propylen.

$$(H_6C_3) = ((H_4\ C_2)\ (H_2\ C)) = [C_6H_6].$$

Dieses Gas bildet sich auf mannigfache Weise; so bei der trocknen Destillation verschiedener Salze der Acetylreihe, z. B. des Calciumformiats und -valerats etc.; bei der Behandlung von Allyliodür mit Zink, bei der Einwirkung von Iodphosphor auf Glycerin; bei der Destillation eines Gemenges von Kaliumacetat und -oxalat: $2\ K\ (H_3\ C_2)\ O_2$ u. $K_2\ (C_2)\ O_3$ geben $2\ K_2\ C\ O_3$ u. $C\ O_2$ u. $(H_6\ C_3)$. — Es ist das vollkommenste Analogon des Aethylens. Seine Dichte ist: 21; (Condensation auf 2 Volume).

Propylenchlorid: $(H_6\ C_3)\ Cl_2$; bei 104⁰ siedende Flüssigkeit. — Propylenbromid: $(H_6\ C_3)\ Br_2$, siedet bei 145⁰. — Propyleniodid: $(H_6\ C_3)\ I_2$; bei gewöhnlicher Temperatur farblose Flüssigkeit, sich aber am Lichte rasch zersetzend. —

Propylenoxyd: $(H_6C_3)\ O$; (sehr wenig untersucht).

Propylenhydrat: $H_2(H_6C_3)\ O_2$; Propylglycol: $[C_6H_6O_2,\ 2\ H\ O]$. Entsteht durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Propylacetat; ölige, bei 188⁰ siedende Flüssigkeit. — Durch Oxydationsmittel liefert das Hydrat unter gewissen Umständen Hydriumlactat (Milchsäure):

$$H_2\ (H_6\ C_3)\ O_2 \text{ u. } 2\ O \text{ giebt } H_2O \text{ u. } H_2\ (H_4\ C_3)\ O_3.$$

Propylacetat: $(H_6\ C_3)\ (H_3\ C_2,\ O_2)_2$; entsteht durch Wechselwirkung von Propylbromür und Silberacetat. In Wasser unlösliche, bei 186⁰ siedende Flüssigkeit. —

Butylen.

$$(H_8\ C_4) = ((H_6\ C_3)\ (H_2\ C)) = [C_8H_8].$$

Dieses Radical entsteht auf sehr verschiedene Weise; z. B. bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Butylhydrat; beim Erhitzen der Salze aus der

* In Ermangelung einer bessern Bezeichnung.

Acetylreihe mit Natronkalk; bei der trocknen Destillation der Fette, des Kautschucks etc. — Das Gas geht bei —18° in den flüssigen Zustand über.

Man kennt von diesem Radical das Chlorid, Bromid, das Hydrat und Acetat. —

Amylen.

$$(H_{10}C_5) = ((H_8C_4)\ (H_2C)) = [C_{10}H_{10}].$$

Dieses Radical bildet sich beim Erhitzen von Amylhydrat mit Schwefelsäure oder Chlorzink; bei der Behandlung des Amyliodürs mit Zinkamalgam und noch auf verschiedene andere Weise. Dargestellt wird es am Zweckmässigsten mittels Amylhydrat und Chlorzink.

Das Amylen ist eine leicht bewegliche, nicht angenehm riechende, bei 39° siedende Flüssigkeit. Die Dichte des Gases ist 35. (Condensation auf 2 Volume).

Die Dämpfe bringen, wenn sie eingeathmet werden, Gefühl- und Bewusstlosigkeit hervor. (Es fand das Amylen eine Zeit lang dieselbe Anwendung wie das Chloroform; gegenwärtig ist man jedoch davon zurückgekommen).

Von den Verbindungen des Amylens kennt man das Chlorid, Bromid und Iodid, das Hydrat und Acetat.

Amylenhydrat: $H_2(H_{10}C_5), O_2$. Farblose, syrupartige, bitter schmekkende Flüssigkeit, welche bei —15° so zähe wird, dass sie nicht mehr fliesst.

Caproylen.

$$(H_{12}C_6) = [C_{12}H_{12}].$$

Es ist eine bei 55° siedende Flüssigkeit; bildet sich bei der Destillation der Fette und ist im leichten Steinkohlentheer enthalten. —

Oenanthylen.

$$(H_{14}C_7) = [C_{14}H_{14}].$$

Es ist eine bei 95° siedende Flüssigkeit; entsteht durch Wechselwirkung von Natrium und Oenanthylenchlorid. Dieses Letztere wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Hydriumoenanthylit erhalten.

Die beiden übrigen Radicale, das

Caprylen: $(H_{16}C_8)$ und das Pelargylen: $(H_{18}C_9)$ sind noch sehr wenig bekannt. —

F. Elektronegative diodige Radicale:

a) der generellen Formel: $H_{2n-2}C_n$.

(Lactylreihe.)

Glycolyl.

$$(H_2C_2) = ((H_2C)\ C) = [C_4H_2].$$

Seine Relation zum Aethylen zeigt folgendes Schema: $((H_2C)\ (H_2C)) - 2H = ((H_2C)\ C)$.

Glycoloxyd: $(H_2 C_2) O_2$; Glycolsäureanhydrid. Entsteht durch Erhitzen der Tartronsäure. Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver; geht aber mit demselben nach und nach in Hydriumglycolat über.

Den Glycolaten entspricht die generelle Formel: $Me_2 (H_2 C_2) O_3$. Es ist daher auch das Glycoloxyd als Analogon des Schwefeldioxyds oder Carbondioxyds aufzufassen; wie diese Oxyde liefert es diodige Salze.

Hydriumglycolat: $H_2 (H_2 C_2) O_3$; Glycolsäure: $[C_4 H_2 O_4, 2 H O]$. Es entsteht, ausser auf die oben erwähnte Weise, aus dem Aethylenhydrat durch Oxydationsmittel: $H_2 (H_4 C_2), O_2$ u. $2 O$ geb. $H_2 O$ u. $H_2 (H_2 C_2) O_3$; ferner aus dem Hydriumamidoacetat (Glycin) und den Dämpfen von Nitrogentrioxyd: $2 H (H_2 (H_2 N) C_2) O_2$ u. $N_2 O_3$ geb. $H_2 O$ u. $4 N$ u. $2 H_2 (H_2 C_2) O_3$. — Syrupähnliche saure Flüssigkeit, in Wasser in jedem Verhältniss löslich.

Lactyl.

$$(H_4 C_3) = ((H_4 C_2) (H_2 C)) = [C_6 H_4].$$

Syn. Lactid. Seine Relation zum Propylen zeigt folgendes Schema: $(H_4 C_2) (H_2 C) - 2 H = ((H_4 C_2) C)$.

Lactyloxyd: $(H_4 C_3) O_2$. Milchsäureanhydrid; bildet sich aus dem Hydriumlactat durch vorsichtiges Erhitzen desselben bis zu 130°. — Weisse monoklinoëdrische Krystalle; bei 107° schmelzbar und bei 250° flüchtig. Es ist in kochendem Wasser löslich, und bildet mit demselben nach und nach Hydriumlactat. — Auch das Lactyloxychlorid: $(H_4 C_3) O Cl_2$ ist dargestellt.

Lactate. Diesen Salzen entspricht die generelle Formel: $Me_2 (H_4 C_3) O_3$. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich. Einige derselben finden sich im thierischen Organismus.

Hydriumlactat: $H_2 (H_4 C_3) O_3$; Milchsäure: $[C_6 H_4 O_4, 2 H O]$. Findet sich in der die Muskeln durchdringenden Flüssigkeit, im Magensaft und noch anderen thierischen Säften. Entsteht aus dem Propylenhydrat durch oxydirende Einflüsse: $H_2 (H_6 C_3), O_2$ u. $2 O$ geb. $H_2 O$ u. $H_2 (H_4 C_3) O_3$; bei der Einwirkung der Dämpfe von Nitrogentrioxyd auf Hydriumamidopropionat (Alanin): $2 H (H_4 (H_2 N) C_3) O_2$ u. $N_2 O_3$ geben $H_2 O$ u. $4 N$ u. $2 H_2 (H_4 C_3) O_3$. — Das Hydriumlactat entsteht ferner beim Sauerwerden der Milch, indem der in der Milch enthaltene Milchzucker unter Einfluss des in der Milch gleichzeitig vorkommenden Caseïns durch eine Art Gährungsprocess in das Hydriumsalz übergeht. Das Hydriumlactat bildet sich aber auch aus andern Zuckerarten unter Einfluss von als Ferment wirkenden thierischen Substanzen. Ausserdem ist es auch im Sauerkraut und den sauern Gurken enthalten.

In reichlicher Menge erhält man das Hydriumlactat, wenn man eine Zuckerlösung mit faulem Käse und geschlemmter Kreide einige Tage einer Temperatur von 30 bis 35° aussetzt. Es bildet sich eine feste Masse von Calciumlactat. Dieses wird ausgepresst, durch Umkrystallisiren gereinigt und dann durch Hydriumsulfat in Hydriumlactat übergeführt. Durch Abdampfen der Lösung erhält man das reine Salz.

Das Hydriumlactat ist eine syrupartige Flüssigkeit, in Wasser in jedem

Verhältniss löslich. Bis zu 130° erhitzt, spaltet es sich in Wasser und Lactyloxyd.

Calciumlactat: $Ca_2H_2(H_4C_3)_2O_7 + 5H_2O$. Aus der heissen concentrirten Lösung krystallisirt es in mikroskopischen feinen concentrisch gruppirten Nadeln.

Zinklactat: $Zn_2H_2(H_4C_3)_2O_7 + 3H_2O$. Aus der heissen concentrirten Lösung krystallisirt es in glänzenden Krystallen oder unregelmässig gruppirten Nadeln.

Ferrolactat: $Fe\,H\,(H_4C_3)\,O_3$; grünliches krystallisches Pulver, in Wasser mit grünlich gelber Farbe löslich.

Kupferlactat: $Cu\,H\,(H_4C_3)\,O_3 + H_2O$; grosse tafelförmige Krystalle.

Aethyllactat: $(H_5C_2)\,H,\,(H_4C_3)\,O_3$; farblose Flüssigkeit, welche ungefähr bei 150° siedet.

In Berührung mit faulen Körpern und Wasser gehen die Lactate unter Entwicklung von Carbondioxyd und Hydrium in Butyrate über.

Es wurde oben bemerkt, dass sich das Hydriumlactat auch in den thierischen Säften vorfindet; allein dieses Salz ist streng genommen nicht mit dem durch Gährung entstandenen identisch. Dem aus demselben dargestellte Calciumlactat entspricht die Formel: $Ca\,H\,(H_4C_3)\,O_3 + 2H_2O$, dem Zinksalz die Formel: $Zn\,H\,(H_4C_3)\,O_3 + H_2O$ und dem Kupfersalz die Formel: $Cu_2H_2(H_4C_3)\,O_7 + 3H_2O$. Man unterscheidet daher auch eine Gährungsmilchsäure von Fleischmilchsäure; die letztere lässt sich jedoch durch Erhitzen bis auf 130° in die erstere überführen. (Diess der Grund, weshalb hier die beiden Salze nicht vollkommen getrennt abgehandelt werden).

Uebrigens sei hier bemerkt, dass man über den Charakter der Lactate noch lange nicht im Klaren ist. Einige verdoppeln die Formel des Lactyls, andere betrachten das Lactyl als ein monodiges Radical, wenn wir unsere Ausdrucksweise anwenden wollen. Es wurde hier nur deshalb der obigen Anschauung gefolgt, weil dadurch am Einfachsten der Entstehung der Lactylverbindungen Rechnung getragen wird.

Butyllactyl.

$$(H_6C_4) = (H_4C_3)\,(H_2C) = [C_8H_6].$$

Man kennt bisher nur einige Salze dieses Radicals Das Hydriumbutyllactat: $H_2(H_6C_4)\,O_3$; entsteht durch Oxydation des Amylenhydrats mittelst Salpetersäure.

Leucyl.

$$(H_{10}C_6) = ((H_8C_5)\,(H_2C)) = [C_{12}H_{10}].$$

Auch von diesem Radical kennt man nur einige Salze.

Das Hydriumleucylat: $H_2(H_{10}C_6)\,O_3$; entsteht durch Einwirkung der Dämpfe von Nitrogentrioxyd auf das Hydriumamidocapronat (Leucin): $2H\,(H_{10}(H_2N)\,C_6)\,O_2$ u. N_2O_3 geben H_2O u. $4\,N$ u. $2H_2(H_{10}C_6)\,O_3$. — Es ist dem Hydriumlactat ganz ähnlich.

b. Der generellen Formel: $H_{2n-4}\,C_n$.
(Oxalylreihe.)

Oxalyl.

$(C_2) = ((C)\ (C)) = [C_4]$.

Seine Relation zum Aethylen zeigt folgendes Schema: $((H_2C)\ (H_2C)) - 4\,H = ((C)\ (C))$.

Von den Verbindungen dieses Radicals sind bis jetzt nur die Salze von Interesse. Es entspricht ihnen die generelle Formel: $Me_2\,(C_2)\,O_4$. Sie tragen einen entschieden diodigen Charakter. — Mit Ausnahme der Salze der Natriumgruppe sind die meisten in Wasser (in Weingeist sämmtliche) schwer- oder unlöslich. In der Hitze werden sie zersetzt. Es hinterbleibt entweder unter Entwicklung von Carbonmonoxyd ein Carbonat, oder unter Entwicklung von Carbondioxyd ein Metall. Mehrere der Oxalate finden sich in der Natur, besonders im Pflanzenreiche; im Thierreich finden sie sich als Producte des thierischen Stoffwechsels. —

Hydriumoxalat: $H_2\,(C_2)\,O_4 + 2\,H_2O$; Oxalsäure, Sauerkleesäure: $[C_2\,O_3, H\,O]$. Entsteht auf sehr mannigfache Weise, insbesondere bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure oder schmelzendem Kaliumhydrat auf organische Stoffe. — Am Zweckmässigsten erhält man das Oxalat, wenn man Zucker längere Zeit mit Salpetersäure erhitzt, die Lösung zur Krystallisation eindampft und die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren reinigt. —

Das Hydriumoxalat schiesst aus der wässrigen Lösung in durchsichtigen schiefen rhombischen Säulen an, welche, wie obige Formel zeigt, 2 Mgte. Krystallwasser enthalten. — Die Krystalle verwittern an der Luft, es hinterbleibt wasserfreies Oxalat. — Bis gegen 150° erhitzt schmilzt es, beim weitern vorsichtigen Erhitzen sublimirt ein Theil unzersetzt; beim raschen Erhitzen spaltet es sich in Wasser, Carbondioxyd und -monoxyd; nebenbei tritt aber auch Hydriumformiat auf:

$H_2\,(C_2)\,O_4$ giebt $C\,O_2$ u. $H\,(H\,C)\,O_2$
$H\,(H\,C)\,O_2$ giebt $C\,O$ u. $H_2\,O$.

Es wurde schon bei der Darstellung des Phosphoroxychlorids erwähnt, dass durch Wechselwirkung von Phosphorchlorid und Hydriumoxalat das Phosphoroxychlorid entsteht: $P\,Cl_5$ u. $H_2\,(C_2)\,O_4$ geb. $H\,Cl$ u. $C\,O$ u. $C\,O_2$ u. $P\,O\,Cl_3$. — Wird das Hydriumoxalat mit Hydriumsulfat erwärmt, so entweicht Carbonmonoxyd und -dioxyd, (vergleiche Seite 302).

Das Hydriumoxalat ist ein energisches Gift. — Es findet in der Technik (Färberei) bedeutende Anwendung; sowie auch im Laboratorium, besonders bei analytischen Arbeiten.

Kaliumoxalat: $K_2\,(C_2)\,O_4 + H_2O$; in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Kalium-Hydriumoxalat: $K\,H,\,(C_2)\,O_4 + H\,O$; saures kleesaures Kali: $[K\,O,\,C_2\,O_3 + H\,O,\,C_2\,O_3 + 2\,H\,O]$; in kaltem Wasser schwer lösliche rhombische Krystalle. Wird unter dem Namen Sauerkleesalz in den Handel gebracht und findet verschiedene Anwendung. Es kommt in dem Safte der

Oxalis- und Rumexarten vor und kann aus denselben durch Verdunsten gewonnen werden.

Kalium-Trihydriumoxalat: $K\ H_3\ (C_2)_2\ O_8 + 2\ H_2O$; vierfachsaures kleesaures Kali: $[KO, C_2O_3 + 3\ (HO, C_2O_3) + 4\ HO]$. Es ist dem vorigen Salze häufig beigemengt; bildet triklinoëdrische Krystalle, in Wasser schwer löslich.

Natriumoxalat: $Na_2\ (C_2)\ O_4$. Ist in dem Pflanzenreich sehr verbreitet, findet sich besonders in Salicornia- und Salsolaarten. (Die Vareksoda, welche durch Einäscherung von Sumpfpflanzen entsteht, stammt von diesem Salze ab).

Ammoniumoxalat: $(H_4\ N)_2\ (C_2)\ O_4$; farblose, glänzende rhombische Krystalle. In Wasser leicht löslich. Liefert beim Erwärmen Oxamid. Findet in der analytischen Chemie häufig Anwendung. — Ammonium-Hydriumoxalat: $(H_4N)\ H, (C_2)\ O_4 + H_2O$. In Wasser schwer löslich; liefert beim Erhitzen Oxamid und Oxaminsäure.

Amidoxalit: $(H_2N)_2\ (C_2)\ O_2$, Oxamid: $[C_4H_4N_2O_4]$. Entsteht wie schon bemerkt, beim Erhitzen von Ammoniumoxalat: $(H_4\ N)_2\ C_2\ O_4 - 2\ H_2O = (H_2N)\ (C_2)\ O_2$; bei der Behandlung von Aethyloxalat mit Ammoniak. Behandelt man den Aether statt mit Ammoniak, mit einem Aethyl- oder Amylnitrür, so entstehen die entsprechenden Amidoxalite: $((H_5\ C_2)\ H, N)_2\ (C_2)\ O_2$; $((H_{11}\ C_5)\ H, N)_2\ (C_2)\ O_2$.

Das Amidoxalit ist ein unlösliches weisses amorphes Pulver. Hydriumsalze geben damit Hydriumoxalat und die entsprechenden Ammoniumsalze. Mit Kaliumhydrat liefert es Kaliumoxalat und Ammoniak. Beim Erhitzen treten Carbonmonoxyd und -dioxyd, Ammoniak, Hydriumcyanür und Harnstoff auf.

Amido-Hydriumoxalat: $(H_2\ N)\ H, (C_2)\ O_3$. Oxaminsäure: $[C_4\ H_3\ NO_6]$. Entsteht durch Erhitzen von Ammonium-Hydriumoxalat: $(H_4\ N)\ H, (C_2)\ O_4 - H_2O = (H_2N)\ H, (C_2)\ O_3$. Körniges Pulver, welches beim Kochen mit Wasser wieder in das ursprüngliche Salz übergeht.

Calciumoxalat: $Ca_2\ (C_2)\ O_4 + 2\ H_2O$; oxalsaurer Kalk: $[CaO, C_2O_3 + 2\ HO]$. Dieses Salz kommt sehr verbreitet in der organischen Natur vor. In gewissen Pflanzenzellen, besonders den Rheum- und Flechtenarten findet es sich krystallisirt; ausserdem ist es ein Bestandtheil vieler thierischer Flüssigkeiten, findet sich im Harn (im Harnsediment, in Oktaëdern krystallisirt). Manche Blasensteine bestehen nur aus diesem Salz. Es entsteht als krystallinischer Niederschlag, wenn die Lösung eines Calciumsalzes mit einem Oxalat versetzt wird. — In Wasser unlöslich; beim Glühen hinterbleibt reines Calciumcarbonat. —

Die übrigen Oxalate der Metalle sind meist in Wasser schwer löslich. — Das Aluminid-, Chromid- und Ferridoxalat sind leicht löslich. Das gelöste Ferridoxalat geht am Sonnenlicht in das unlösliche Ferrooxalat über. Versetzt man eine Lösung von Nickelsulfat mit Hydriumoxalat, so bildet sich nach und nach Nickeloxalat, weil diess unlöslich in Wasser ist und in Lösung befindet sich Hydriumsulfat. — Das Silberoxalat explodirt beim Erhitzen.

Methyloxalat: $(H_3C)_2\ (C_2)\ O_4$; krystallisirt in rhombischen Tafeln, schmilzt bei 51°, siedet bei 163°, besitzt einen aromatischen Geruch. In Wasser löslich, beim Kochen mit demselben bildet sich Methylhydrat und Hydriumoxalat. — Methyl-Hydriumoxalat: $(H_3C)\ H,\ (C_2)\ O_4$.

Aethyloxalat: $(H_5C_2)_2\ (C_2)\ O_4$; ölartige Flüssigkeit, bei 185° siedend. (Wird durch Destillation von Kaliumoxalat mit Weingeist und Schwefelsäure dargestellt).

Aethyl-Hydriumoxalat: $(H_5\ C_2)\ H,\ (C_2)\ O_4$; farblose Flüssigkeit, zersetzt sich beim Concentriren. — Aethyl-Kaliumoxalat: $(H_5\ C_2)\ K,\ (C_2)\ O_4$; in Wasser lösliche Krystallschuppen.

Ausser diesen sind noch mehrere hieher gehörige Salze dargestellt, von welchen beispielsweise nur das Amyl-Aethyloxalat: $(H_{11}\ C_5)\ (H_5\ C_2),\ (C_2)\ O_4$ angeführt sein mag.

Malonyl.

$$(H_2C_3) = ((H_2C)\ C_2) = [C_6 H_2].$$

Seine Relation zum Propylen zeigt das Schema:

$$((H_2\ C)\ (H_2\ C)\ (H_2\ C)) - 4\ H = ((H_2\ C)\ C_2).$$

Von diesem Radical sind nur einige Salze bekannt.

Hdriummalonat: $H_2\ (H_2\ C_3)\ O_4$ (Malonsäure). Es bildet sich durch Einwirkung von Kaliumdichromat auf Hydriummalat (Apfelsäure). Grosse rhombische Krystalle. Schmilzt bei 140° und liefert in höherer Temperatur Hydriumacetat und Carbondioxyd:

$$H_2\ (H_2\ C_3)\ O_4 \text{ giebt } H,\ (H_3\ C_2)\ O_2 \text{ u. } C\ O_2;$$

während sich, wie wir oben sahen, das Hydriumoxalat unter gewissen Bedingungen gerade auf in Hydriumformiat und Carbondioxyd spaltet.

Succinyl.

$$(H_4\ C_4) = ((H_4\ C_2)\ C_2) = [C_8 H_4].$$

Die wichtigsten Verbindungen dieses Radicals sind:

Succinyloxyd: $(H_4\ C_4)\ O_3$; entsteht bei der Destillation des Hydriumsuccinats für sich, oder besser mit Phosphorpentoxyd. — Weisse krystallinische Masse; in Wasser schwer löslich; vereinigt sich mit demselben beim Erhitzen zu Hydriumsuccinat. — Succinyloxychlorid: $(H_4\ C_4)\ O_2\ Cl_2$; entsteht bei der Wechselwirkung des Succinyloxyds mit Phosphorchlorid. Mit Wasser liefert es ebenfalls Hydriumsuccinat.

Succinate. Diesen Salzen entspricht die generelle Formel: $H_2\ (H_4\ C_4)\ O_4$. Einige dieser Salze bilden sich beim Lebensprocess sowohl der Pflanzen als der Thiere. Sie wurden z. B. in den Lactuca- und Antemisarten gefunden; ebenso in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten nachgewiesen. Besonders reich an Hydriumsuccinat ist der Bernstein.

Hydriumsuccinat: $H_2\ (H_4\ C_4)\ O_4$, Bernsteinsäure. Es bildet sich bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen durch Salpetersäure; bei der

Gährung des Calciummalats (apfelsauren Kalks) und noch auf verschiedene andere Weisen. Man gewinnt es entweder durch trockne Destillation des Bernsteins, oder noch vortheilhafter durch Gährung des Calciummalats (Siehe dort), und Versetzen des so erhaltenen Calciumsuccinats mit Schwefelsäure. —

Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in rhompischen Prismen, schmilzt bei ungefähr 175° und sublimirt in höherer Temperatur ohne Zersetzung zu erleiden.

Ammoniumsuccinat: $(H_4N)_2 (H_4 C_4) O_4$; schiesst aus der wässrigen Lösung in Krystallen an. Das Salz findet in der Analyse Anwendung. Beim Erhitzen geht es in das sogenannte Succinimid über.

Amidosuccinit: $(H_2 N)_2 (H_4 C_4) O_2$ (Succinamid); entsteht beim Vermischen von Aethylsuccinat mit Ammoniak. Weisse Krystalle, liefern beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung Succinimid.

Imidosuccinit: $(HN) (H_4 C_4) O_2$. (Man betrachtet die Verbindung von 1 Mgt. Hydrium und 1 Mgt. Nitrogen als ein Radical und nennt es Imid; die Verbindung führt daher den Namen Succinimid.) Die Entstehung veranschaulicht folgendes Schema:

$$(H_2N)_2 (H_4C_4) O_2 \text{ giebt } H_3N \text{ u. } (H N) (H_4C_4) O_2.$$

Auch Silber-Amidosuccinit: $(H_2N) Ag, (H_4 C_4) O_3$, ist dargestellt worden.

Pyrotartryl.

$$(H_6 C_5) = [C_{10} H_6].$$

Dieses Radical kann man in einem Hydriumsalz annehmen, welches bei der trocknen Destillation des Hydriumtartrats (Weinsäure), sowie bei der Behandlung von Sebacylsäure mit Salpetersäure entsteht.

Hydriumpyrotartrat: $H_2 (H_6 C_5) O_4$; rhombische Säulen, die bei 100° schmelzen und bei 190° sieden; in Wasser löslich. —

Adipyl.

$$(H_8 C_6) = [C_{12} H_8].$$

Pimelyl.

$$(H_{10} C_7) = [C_{14} H_{10}].$$

Die Hydriumsalze beider Radicale werden bei der Behandlung der Fette mit Salpetersäure erhalten.

Suberyl.

$$(H_{12} C_8) = [C_{16} H_{12}].$$

Das Hydriumsalz dieses Radicals, das Hydriumsuberylat (gewöhnlich Korksäure) genannt, entsteht bei der Behandlung der Korksubstanz mit Salpetersäure, findet sich aber auch unter den Producten, welche bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Fette entstehen.

Sebacyl.

$$(H_{16} C_{10}) = [C_{20} H_{16}].$$

Das **Hydriumsebacylat**: $H_2 (H_{16} C_{10}) O_4$, Sebacylsäure, Fettsäure, Brenzölsäure, findet sich unter den Producten der trocknen Destillation

des Hydriumoleats (Oelsäure) oder Oleïns, und entsteht bei der Behandlung der Ricinölsäure mit Kaliumhydrat. — Krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 127° und sublimirt in hoher Temperatur ohne Zersetzung zu erleiden; in kaltem Wasser schwer löslich.

G. Elektropositive triodige Radicale.

(Lipylreihe.)

Obgleich bisher mit Sicherheit nur ein einziges elektropositives Radical bekannt ist, welches einen triodigen Charakter trägt, so möchte es doch gerechtfertigt sein auch hier von einer Reihe zu sprechen; denn man kennt mehrere Verbindungen, in welchen elektronegative Radicale angenommen werden müssen, welche entschieden diesen Charakter tragen; und somit ist es höchst wahrscheinlich, dass man auch noch andere Verbindungen auffinden wird, in welchen elektropositive triodige Radicale anzunehmen sind.

Die Lipylverbindungen zeigen sich in ihren Reactionen als Analoga der Verbindungen der triodigen Metalle: des Wismuths, Goldes etc.

Es wurde im Frühern gezeigt, dass ein Mischungsgewicht eines diodigen Metalls 2 Mgtn. eines monodigen Metalls, sowie dass 1 Mgt. eines diodigen Radicals 2 Mgtn. Hydrium aequivalent ist. Ferner haben wir gesehen, dass 1 Mischungsgewicht eines triodigen Metalls, z. B. das Wismuth, Gold, 3 Mgtn. Hydrium aequivalent ist, und ebenso wird sich in der Folge herausstellen, dass auch in Betreff der jetzt zu besprechenden Verbindungen die grösste Uebersichtlichkeit erreicht wird und volle Gesetzmässigkeit hervortritt, wenn in ihnen ein triodiges Radical angenommen wird, welches sich also zu dem Wismuth ebenso verhält, wie sich das Aethylen zum Zinn oder Titan, das Aethyl zum Hydrium verhält.

Lipyl.

$(H_5C_3) = [C_6 H_5]$.

Syn. **Glyceryl.**

Das Radical selbst ist noch nicht im isolirtem Zustand bekannt. Von der Unzahl der wohl untersuchten Verbindungen können hier nur die für die Theorie und Praxis wichtigsten kurze Erwähnung finden.

Verbindungen dieses Radicals finden sich sowohl im Pflanzen- als Thierreich sehr verbreitet, indem sie den wesentlichsten Bestandtheil der Oele und Fette bilden, die sämmtlich als Gemenge verschiedener Lipylsalze zu betrachten sind.

Lipylbromid: $(H_5C_3)Br_3$ (Analogon des Wismuthbromids $BiBr_3$); Tribromhydrin: $[C_6 H_5, Br_3]$. Es ist eine an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, die ungefähr bei 175° siedet. Wird das Allyliodür: $(H_5C_3)I$ mit Brom behandelt, so geht das monodige Radical Allyl unter Abscheidung des Iods in das isomere triodige Lipyl über und vereinigt sich mit 3 Mgtn. Brom zu Lipylbromid: $(H_5C_3)I$ u. $3Br$ geben I u. $(H_5C_3)Br_3$. Das Chlorid und Iodid ist noch nicht dargestellt.

Lipyloxyd: $(H_5C_3)_2O_3$, (Analogon des Wismuthoxyds: Bi_2O_3); Glycerinäther: $[C_6H_5O_3]$. Ist noch sehr unvollkommen erforscht.

Lipylhydrat: $(H_3)(H_5C_3), O_3$; Glycerin: $[C_6H_5O_3 + 3\,HO]$. Dieser für die Theorie und Praxis wichtige Körper kann als Analogon des Lipyloxyds betrachtet werden, in welchen 1 Mgt. des triodigen Radicals Lipyl durch 3 Mgte. des monodigen Hydriums vertreten sind; verhält sich demnach zum Lipyloxyd wie das Kaliumhydrat zum Kaliumoxür, indem in ersterem 1 Mgt. des monodigen Hydriums dieselbe Function hat als das zweite Mgt. des monodigen Kaliums in dem Kaliumoxür. Aus 1 Mgt. Kaliumoxür und 1 Mgt. Wasser entstehen 2 Mgte. Kaliumhydrat; ebenso kann man sich vorstellen, dass aus einem Mgt. Lipyl(tri)oxyd und 3 Mgtn. Wasser 2 Mgte. Lipylhydrat entstehen:

$$K_2O + H_2O \quad = 2\,KHO$$
$$(H_5C_3)_2O_3 + 3\,H_2O = 2\,(H_3)\,(H_5C_3)\,O_3.$$

Wir haben oben dem Wismuthhydrat die Formel: $H_2Bi_3O_4$ oder: $H\,Bi\,O_2$ beigelegt. Es giebt dieselbe die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Verbindung; es enthält also auf 1 Mgt. Wismuthoxyd 1 Mgt. Wasser: $2\,H\,Bi\,O_2 = Bi_2O_3 + H_2O$. Zugleich wurde aber erwähnt, dass es sich schon beim Kochen unter Wasser in das Oxyd und Wasser spalte: $2\,H\,Bi\,O_2 = H_2O + Bi_2O_3$. Es ist daher möglich, dass beim Trocknen bei 100° schon eine Zersetzung eingetreten ist, und nicht unwahrscheinlich, dass unter gewissen Umständen ein Hydrat der Formel: $(H_3)\,Bi,\,O_3$ erhalten werden könnte. Es wäre dieses als Analogon des Wismuthoxyds zu betrachten, in welchem die 3 Mgt. Hydrium die Function eines Mgts. des triodigen Wismuths hätten; und es enthielte auf 1 Mgt. Wismuthoxyd 3 Mgte. Wasser: $2\,(H_3)\,Bi,\,O_3 = Bi_2O_3 + 3\,H_2O$.

Die Analogie des Lipyls mit dem Wismuth wäre bei Annahme eines solchen Hydrats auch in Beziehung auf diese Hydrate vollkommen hergestellt:

$$3\,H_2O + Bi_2O_3 \quad = 2\,(H_3)\,Bi,\,O_3$$
$$3\,H_2O + (H_5C_3)_2O_3 = 2\,(H_3)\,(H_5C_3)\,O_3.\ *$$

Es braucht übrigens wohl kaum erwähnt zu werden, dass das Lipylhydrat ebenso gut auch als ein triodiges Salz betrachtet werden kann. Es könnte dann Hydriumlipylat: $H_3,\,((H_5C_3)\,O_3)$ genannt werden.

Das Lipylhydrat kann auf Umwegen aus dem oben erwähnten Lipylbromid erhalten werden. Wir werden darauf bei der Besprechung des Lipyltriacetats zurückkommen. Dargestellt wird das Lipylhydrat stets aus den in der Natur vorkommenden Oelen oder Fetten. Diese sind als Gemenge von Salzen des Lipyls zu betrachten, welche als intermediäre Glieder die höhern Glieder der Acetyl-

* Nach seiner Binärformel: $[(H_5C_3)\,O_3 + 3\,HO]$ kann das Lipylhydrat oder Glycerin mit dem Glycolalkohol und Aethylalkohol verglichen werden:

Aethylalkohol:	$[C_4H_5O + HO]$
Glycol:	$[C_4H_4O_2 + 2\,HO]$
Glycerin:	$[C_6H_5O_3 + 3\,HO]$.

Der Aethylalkohol und seine Analoga werden 1 atomige Alkohole, das Glycol und seine Analoga dagegen werden 2 atomige Alkohole genannt und das Glycerin wird dem entsprechend als ein 3 atomiger Alkohol betrachtet.

und Oleylreihe, wie Stearyl, Palmityl, Lauryl etc. enthalten. Wenn diese Salze mit gewissen Oxüren behandelt werden, so treten an die Stelle von 1 Mgt. Lipyl 3 Mgte. der monodigen Metalle, wodurch die betreffenden Salze der Acetylreihe entstehen; das austretende Lipyl aber vereinigt sich mit Hydrium und Oxygen zu Lipylhydrat; so bildet sich z. B. durch Behandeln des Lipyltristearats und Bleihydrats bei Gegenwart von Wasser Bleistearat und Lipylhydrat: $(H_5 C_3)$ $((H_{35} C_{18}) O_2)_3$ u. 3 Pb H, O geb. 3 Pb $(H_{35} C_{18}) O_2$ u. (H_3) $(H_5 C_3)$ O_3.

Ganz derselbe Process findet statt, wenn die Fette mit Kali- oder Natronlauge, Calciumhydrat (Kalkmilch) etc. erhitzt werden: $(H_5 C_3)$ $((H_{35} C_{18}) O_2)_3$ u. 3 K H, O geben 3 K $(H_{35} C_{18}) O_2$ u. (H_3) $(H_5 C_3)$, O_3. Dieser Process, durch welchen aus den Fetten Metallsalze und Lipylhydrat hervorgeht, wird Verseifung genannt. Werden die Fette bei höherer Temperatur als 100^0 mit Wasser (mit überhitztem Wasserdampf) behandelt, so findet ebenfalls ein Verseifungsprocess statt, indem aus den Fetten Hydriumsalze und Lipylhydrat hervorgeht:
$(H_5 C_3)$ $((H_{35} C_{18}) O_2)_3$ u. $3 H_2 O$ geb. 3 H $(H_{35} C_{18}) O_2$ u. (H_3) $(H_5 C_6)$, O_3.

Man erhält das Lipylhydrat, wenn man 9 Gwthe. Oel mit 5 Gwthn. Bleiglätte und etwas Wasser verseift, die erhaltene Bleiseife (Bleipflaster) unter Wasser auskocht, die Flüssigkeit, in welcher sich das Lipylhydrat neben Bleihydrat in Lösung befindet, mit Hydriumsulfür behandelt, um das Blei als unlösliches Bleisulfür abzuscheiden, und nun das Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup eindampft. — Das bei der gewöhnlichen Seifenbereitung (Siehe weiter unten) auftretende Lipylhydrat lässt sich nicht vortheilhaft rein darstellen, dagegen wird es in grosser Menge als Nebenproduct bei der Stearinkerzenfabrikation gewonnen. Bei dieser werden nämlich die Fette zunächst mit Kalkmilch verseift. Es bilden sich unlösliche Calciumsalze der verschiedenen in den Fetten enthaltenen elektronegativen Radicale, während sich das Lipylhydrat in der darüberstehenden Flüssigkeit löst, aus welcher es dann in reinem Zustand erhalten werden kann. Auf die ziemlich umständliche Reinigungsmethode kann hier nicht näher eingegangen werden. — Ebenso gewinnt man das Glycerin bei der jetzt häufig ebenfalls behufs der Stearinkerzenfabrikation vorgenommenen Zersetzung der Fette durch überhitzten Wasserdampf. Das Glycerin wird aus der wässrigen Lösung, auf welcher die betreffenden Hydriumsalze schwimmen, durch Abdampfen gewonnen.

Das Lipylhydrat ist ein farbloser (durch unwesentliche Beimengungen häufig gelblich gefärbter) geruchloser, rein süss schmeckender Syrup, von 1,27 specifischem Gewicht. Im luftleeren Raum lässt es sich bei 200^0 ohne Zersetzung zu erleiden destilliren, unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt es sich bei der Destillation zum Theil in Carbondioxyd, Hydriumacrylit, in brennbare Gase und brenzliche Producte mit Hinterlassung von Kohle. Es ist mit Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss mischbar, und zieht aus der Luft Wasser an. In Aether ist es unlöslich. Mit mehreren Oxüren giebt es lösliche Verbindungen, die aber sehr unvollkommen untersucht sind. Es ist höchst wahrscheinlich, dass in diesen Verbindungen das Hydrium des Hydrats theilweise oder ganz durch andere Metalle substituirt ist, so dass ihnen die generellen Formeln: $(Me\ H_2)$ $(H_5\ O_3)$, O_3; $(Me_2 H)$ $(H_5 C_3)$, O_3 und (Me_3) $(H_5 C_8)$, O_3 zu geben sein möchten. Natrium deplacirt aus dem Lipylhydrat das Hydrium, wahrscheinlich nach dem Schema: 3 Na u. $H_3 (H_5 C_3) O_3$ geb. 3 H u. $Na_3 (H_5 C_3) O_3$. Auch viele Salze sind im Lipylhy-

drat löslich und wie es scheint, in mehreren Fällen nicht, ohne chemische Reaction. — Wird das Lipylhydrat mit Kalium-Hydriumsulfat, mit Hydriumsulfat oder Phosphortrioxyd gemengt destillirt, so treten Hydriumacrylit und -acrylat, und in den ersteren Fällen auch Schwefeldioxyd als Zersetzungsproducte auf.

Durch Oxydationsmittel kann aus dem Lipylhydrat auf ähnliche Weise wie aus den Hydraten der Aethyl- und Aethylenreihe ein Hydriumsalz erhalten werden: und zwar scheint in demselben das Radical: (H_5C_3) einen monodigen Charakter zu besitzen. Man hat das Salz Glycerinsäure genannt

$$(H_3)\,(H_5C_3)\,O_3 + 2\,O = H_2O + H\,(H_5C_3)\,O_4.$$

Möglicher Weise zeigt sich aber, dass dieses Salz ein triodiges ist, so dass ihm die Formel: $H_3\,(H_5C_3)\,O_4$ zukäme. —

Bei der Wechselwirkung des Lipylhydrats mit Kaliumhydrat in der Hitze entsteht unter Entwicklung von Hydrium Kaliumformiat und -acetat.

Lässt man auf eine wässrige Lösung von Glycerin bei einer Temperatur von 20 bis 30° Hefe einwirken, so tritt eine Gährung ein, deren Endproduct Hydriumpropionat ist (Methode zur Darstellung dieses Salzes).

Tröpfelt man in eine kalt gehaltene Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure Lipylhydrat, so scheidet sich beim Vermischen mit Wasser ölförmiges Nitrolipylhydrat: $(H_3)\,(H_2\,(N\,O_2)_3,\,C_3),\,O_3$ ab. Es ist in Wasser unlöslich, detonirt durch Erhitzen und durch Schlag.

Das Lipylhydrat oder Glycerin findet gegenwärtig in der Technik und der Heilkunst die verschiedenartigste Anwendung, und ist auch für das Laboratorium von Bedeutung.

Lipylaethylhydrat: $((H_5C_2)_2H)\,(H_5C_3)\,O_3$; ist eine bei ungefähr 190° siedende ölige Flüssigkeit. Es sind in ihr 2 Mgt. Aethyl und 1 Mgt. Hydrium einem Mgt. Lipyl aequivalent.

Besonders interessant ist das Verhalten des Lipylhydrats zu den Salzen des Hydriums, wovon sogleich näher die Rede sein wird.

Um das Verhalten des Lipylhydrats gegen die monodigen Hydriumsalze zu zeigen, wählen wir der Einfachheit wegen das Verhalten des Hydriumbromürs zum Lipylhydrat. Wirken diese beiden Körper auf einander ein, so treten drei verschiedene Salze (salzartige Verbindungen) auf und zwar je nachdem auf 1 Mgt. Lipylhydrat 3 Mgte., 2 Mgte. oder 1 Mgt. Hydriumbromür an der Reaction theilnimmt.

Die verschiedenen Reactionen veranschaulichen folgende 3 Gleichungen;

1) $(H_3)\;H_5C_3),\,O_3 + 3\,H\,Br = 3\,H_2O + (H_5C_3)\,Br_3$

2) $(H_3)\;(H_5C_3),\,O_3 + 2\,H\,Br = 2\,H_2O + H\,(H_5C_3)\,O\,Br_2$

3) $(H_3)\;(H_5C_3),\,O_3 + H\,Br = H_2O + H_2\,(H_5C_3)\,O_2\,Br.$

Wir nennen in Ermangelung einer bessern Nomenclatur diejenigen aus dem Lipylhydrat hervorgegangenen Verbindungen, in welchen die 3 Mgte. Hydrium des Hydrats auf die Weise, wie es die erste Gleichung zeigt, ausgetreten sind, einfach Lipylverbindungen; diejenigen, aus welchen nach der zweiten Gleichung nur 2 Mgte. Hydrium ausgetreten sind, also noch 1 Mgt. Hydrium vorhanden ist: Hydro-Lipylverbindungen; diejenigen end-

lich, aus welchen nur 1 Mgt. Hydrium nach der dritten Gleichung ausgetreten ist: Dihydro-Lipylverbindungen, und zwar ohne Rücksichtnahme auf die in den beiden letzten Fällen in der Verbindung restirenden Mischungsgewichte Oxygen, da diese mit der Anzahl der Mischungsgewichte Hydrium übereinstimmend, also leicht zu merken sind.

Lipylchlorid: $(H_5C_3)\ Cl_3$. Diese Verbindung ist, wie oben schon erwähnt, noch nicht dargestellt. — Hydro-Lipylchlorid: $H\ (H_5\ C_3)\ O\ Cl_2$ (auch Dichlorhydrin genannt). Entsteht, wenn Lipylhydrat längere Zeit mit dem 12fachen Gewicht rauchender Salzsäure erhitzt wird. — Dihydro-Lipylchlorid: $H_2\ (H_5\ C_3)\ O_2\ Cl$ (Chlorhydrin), entsteht, wenn mit Hydriumchlorürgas gesättigtes Lipylhydrat längere Zeit auf 100^0 erhitzt wird. — Von den Bromverbindungen sind bekannt das Lipylbromid: $(H_5\ C_3)\ Br_3$; das Hydro-Lipylbromid: $H\ (H_5C_3)\ O\ Br_2$; das Dihydro-Lipylbromid: $H_2\ (H_5\ C_3)\ O_2\ Br$. Diese Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Bromphosphor auf das Lipylhydrat. —

Wird Lipylhydrat mit Phosphoriodid in einem Destillationsapparat gemischt, so tritt bald eine heftige Reaction ein; es entweicht Propylen: $(H_6\ C_3)$ und in der Vorlage sammelt sich Allyliodür: $(H_5\ C_3)\ I$ und Wasser an.

Bevor wir zu den Lipylsalzen der Acetylreihe übergehen, mögen hier noch folgende zwei Salze Erwähnung finden: Lipylsulfat: $H_3\ (H_5\ C_3)\ (O_2\ (S\ O_4))$. Entsteht durch die Einwirkung von Hydriumsulfat auf Lipylhydrat: $H_3\ (H_5\ C_3)\ O_3 + H_2\ S\ O_4 = H_2O + H_3\ (H_5\ C_3)\ O_2\ (S\ O_4)$; ob die Verbindung wirklich obige Zusammensetzung hat, ist noch zweifelhaft.

Lipylphosphat: $(H_5C_3)\ P\ O_4 + 2\ H_2O$. Ist das Analogon des triodigen Phosphats: Me_3PO_4, nur dass sich hier an der Stelle der 3 Mgte. der monodigen Metalle das triodige Lipyl befindet. Entsteht durch Einwirkung des Trihydriumphosphats auf Lipylhydrat: $H_3\ (H_5\ C_3)\ O_3 + H_3\ P\ O_4 = H_2\ O + (H_5\ C_3)\ P\ O_4 + 2\ H_2\ O$. — Dieses Salz soll sich im Eigelb und Gehirnfett vorfinden.

Lipylsalze der Acetylreihe, auch wohl, obgleich sehr unpassend, Glyceride genannt. Sie entstehen, wenn Lipylhydrat mit den betreffenden Hydriumsalzen in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit über 100^0 erhitzt wird. Einige derselben bilden als Gemenge die in der Natur vorkommenden Fette und Oele, und können daraus gewonnen werden.

Lipylformiat: $(H_5C_2)\ ((H\ C)\ O_2)_3$, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Wird Hydriumoxalat mit Lipylhydrat erhitzt, so entwickelt sich Carbondioxyd, welches von geringen Mengen Hydriumformiat begleitet ist. Beim Vermischen des Rückstandes mit Wasser und abermaligem Erhitzen erhält man eine reichliche Menge von Hydriumformiat und zurück bleibt reines Lipylhydrat. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass sich zuvor Lipylformiat gebildet hatte.

Lipylacetat: $(H_5\ C_3)\ ((H_3\ C_2)\ O_2)_3$. In Wasser unlölich; in höherer Temperatur flüchtig. — Hydro-Lipylacetat: $H\ (H_5\ C_3),\ O\ ((H_3\ C_2)\ O_2)_2$; sie-

det bei 280⁰, in Wasser löslich. Dihydro-Lipylacetat: $H_2 (H_5 C_2)$, O_2 $((H_3 C_2) O_2)$. Dem vorigen ganz ähnlich.

Es möge hier erwähnt werden, dass bei der Darstellung des Aethylenacetats: $(H_4 C_2)$ $((H_3 C_2) O_2)_2$ aus Aethyleniodid und Silberacetat eine Verbindung erhalten wurde, welche als Analogon des Lipylhydrats betrachtet werden muss, indem in ihr ein triodiges Radical der Formel: $(H_3 C_2)$, welches also mit dem Lipyl: $(H_5 C_3)$ homolog und mit dem Acetyl isomer ist, angenommen werden muss. Die Formel dieser Verbindung ist: $(H_3 C_2)$ $((H_3 C_2) O_2)_3$. Es ist eine ölige, bei 250^0 siedende Flüssigkeit.

In ähnlicher Weise wie die Acetate sind die Lipylsalze des Butyryls und Valeryls dargestellt worden. Auch kennt man verschiedene Lipylsalze mit diodigen elektronegativen Radicalen. Diejenigen des Caproyls, Capryls und Caprinyls finden sich in der Butter und dem Cocosnussöl und andern Fetten, sie sind aber noch nicht im isolirten Zustand dargestellt.

Lipyllaurat: $(H_5 C_3)$ $((H_{23} C_{12}) O_2)_3$; findet sich in den Lorbeeren; bildet kleine seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 45^0, erstarrt aber erst bei 23^0 wieder.

Lipylpalmitat: $(H_5 C_3)$ $((H_{31} C_{16}) O_2)_3$. Es bildet kleine Krystalle, schmilzt bei 60^0 und erstarrt bei 46^0; in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol kaum, etwas mehr in heissem löslich; in Aether leicht löslich. Es findet sich in den meisten Fetten; kann durch Auspressen des Palmöls gewonnen werden.

Hydro-Lipylpalmitat: $H (H_5 C_3)$, O $((H_{31} C_{16}) O_2)_2$; schmilzt bei 58^0 und erstarrt bei 45^0. — Dihydro-Lipylpalmitat: $H_2 (H_5 C_3)$, O_2 $((H_{31} C_{16}) O_2)$; schmilzt bei 59^0 und erstarrt bei 46^0.

Lipylstearat: $(H_5 C_3)$ $((H_{35} C_{18}) O_2)_3$; gewöhnlich Stearin genannt. Es krystallisirt in pulverisirbaren Blättchen, schmilzt bei ungefähr 70^0 und erstarrt zu einer wachsartigen aber spröden Masse. (In Betreff des Schmelzpunktes zeigt es besondere Eigenthümlichkeiten). In kaltem Alkohol und Aether wenig, in warmem dagegen leicht löslich. Es findet sich in den meisten Fetten und zwar in um so grösserer Menge, je schwerer schmelzbar dieselben sind. Um es darzustellen wird Talg geschmolzen, mit dem gleichen Gewicht Aether gemengt, damit geschüttelt und die flüssige Masse entfernt. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis der Rückstand obigen constanten Schmelzpunkt zeigt. Durch Kochen mit Kalilauge entsteht daraus Kaliumstearat und Lipylhydrat: $(H_5 C_3)$ $((H_{35} C_{18}) O_2)_3$ u. $3 K H$, O geb. $3 K (H_{35} C_{18}) O_2$ u. $H_3 (H_5 C_3) O_3$. (Aehnlich verhalten sich, wie oben schon bemerkt, alle Lipylverbindungen).

Hydro-Lipylstearat: $H (H_5 C_3)$, O $((H_{35} C_{18}) O_2)_2$; schmilzt bei 58^0 und erstarrt bei 55^0. — Dihydro-Lipylstearat: $H_2 (H_5 C_3)$, O_2 $((H_{35} C_{18}) O_2)$; schmilzt bei 61^0 und erstarrt bei 60^0.

Ein Gemenge von Palmitin und Stearin wurde bis vor nicht langer Zeit als eine eigenthümliche Verbindung betrachtet und Margarin genannt.

Lipyloleat: $(H_5 C_3)$ $((H_{33} C_{18}) O_2)_3$; gewöhnlich Oeleïn genannt; findet sich in den meisten Oelen und Fetten. Es ist eine ölige Flüssigkeit, liefert bei

der trocknen Destillation unter andern Producten Hydriumacrylit und Hydriumsebacylat. — Man stellt es am Besten aus dem Olivenöl dar. Um es von dem gleichzeitig darin vorkommenden Palmitin, Stearin etc. zu trennen, wird das Olivenöl mit concentrirter Kalilauge gelinde erwärmt, welche dann hauptsächlich nur das Stearin etc. verseift und das Oeleïn unverändert lässt.

Wird es mit Nitrogentrioxyd behandelt, so geht es in Elaïdin (Lipylelaïdinat) über, welches bei 32⁰ schmilzt.

Natürlich vorkommende Fette und Oele.

Die in der Natur vorkommenden Fette und Oele sind stets Gemenge verschiedener Lipylsalze. Sie sind im Pflanzen- und Thierreiche sehr verbreitet. Man gewinnt sie entweder durch Auspressen, oder dadurch, dass man die fetthaltenden Stoffe mit Wasser auskocht, auf welchem sie sich dann als ölige Schicht ansammeln. An der Luft nehmen die meisten Oxygen auf, indem sie eine Veränderung erleiden. Sie werden, wenn sie flüssig sind, zäher und dick und nehmen einen ranzigen Geruch an; andere trocknen zu einer harten Haut ein (trocknende und nicht trocknende Oele). Sämmtliche Fette und Oele werden durch Behandeln mit Laugen verseift. (Seifensiederei). Beim Erhitzen liefern sie, wie oben schon erwähnt, verschiedene Producte, zum Theil höchst unangenehm riechende, welche besonders vom Lipyl herrühren. (Die Stearinkerzen, eigentlich Stearinsäurekerzen, werden aus Rinder- und Hammeltalg gewonnen. Dieser wird verseift und aus den Lösungen durch Schwefelsäure die sogenannten fetten Säuren abgeschieden. Letztere werden bis zu einem gewissen Grad erwärmt, um die flüssigen Theile auspressen zu können. Es hinterbleibt dann ein schwer schmelzbares Gemenge von Hydriumstearat und -palmitat, aus welchen die Kerzen angefertigt werden).

Die wichtigsten Fette und Oele sind:

a) thierische Fette:

Rindstalg, Unschlitt, Hammeltalg wird durch Auslassen des in der Bauchhöhle des Rinds und der Schaafe angesammelten Fettes erhalten; ist reich an Stearin.

Schweineschmalz wird mit Wasser aus dem Schweinefett ausgeschmolzen; es enthält wenig Stearin, hauptsächlich Palmitin und Oeleïn. Diesem ganz ähnlich ist das Menschenfett.

Butter. Die gewöhnliche Butter enthält noch an $\frac{1}{6}$ ihres Gewichts Milch; durch Schmelzen der Butter wird diese ausgeschieden und das gewöhnliche Schmalz erhalten. Dieses besteht aus einem Gemenge von Lipylstearat, -palmitat, -capronat, -caprinat, -caprylat und -butyrat.

Klauenfett; wird aus frischen Ochsen- und Hammelsfüssen erhalten; enthält wenig Stearin und viel Oeleïn; es ist gelblich gefärbt, flüssig und wird nicht leicht ranzig; eignet sich deshalb sehr gut zum Schmieren feiner Maschinentheile.

Fischthran; wird aus dem Fette der Wallfische, Seehunde, Robben etc. durch Ausschmelzen gewonnen, enthält ausser den gewöhnlichen Lipylsalzen auch Lipylvalerat, welches wahrscheinlich seinen üblen Geruch bedingt.

Leberthran; wird aus den Lebern verschiedener Seefische, besonders der Gadusarten, gewonnen; es enthält hauptsächlich Oeleïn, und ist durch einen

geringen Brom- und Iodgehalt ausgezeichnet. Es wird vielfach als Arzneimittel angewendet.

b) Vegetabilische nicht trocknende Oele.

Palmöl; stammt von mehreren Palmarten; wird in grosser Menge in Europa eingeführt, ist pomeranzengelb, butterartig, schmilzt ungefähr bei 27^0. Findet besonders in der Seifenfabrikation Anwendung.

Cocosnussöl; wird durch Auskochen der Kerne der Cocosnüsse erhalten; schmilzt schon bei 20^0. Enthält hauptsächlich Lipylcocinat und -oleat. Dient zur Bereitung von feinern Seifen.

Baum- oder Olivenöl; wird aus den Oliven durch Auspressen gewonnen; farblos oder blassgelb; besteht hauptsächlich aus Oeleïn und Palmitin.

Mandelöl; wird durch Auspressen der Mandeln gewonnen; wird sehr leicht ranzig; enthält beinahe nur Oeleïn; dient zur Seifen- und Pomadebereitung.

Rapsöl; wird durch Auspressen der Rapssamen erhalten; enthält vornehmlich Oeleïn, wird leicht ranzig; dient hauptsächlich als Brennöl.

c) Vegetabilische trocknende Oele:

Leinöl; durch Auspressen aus den Leinsamen erhalten; besteht hauptsächlich aus Oeleïn und Palmitin; verharzt an der Luft ziemlich schnell; dient zum Leinölfirniss, zur Oelfarbenbereitung und Druckerschwärze.

Mohnöl; durch Auspressen des Mohnsamens erhalten.

Nussöl; durch Auspressen gewonnen; dient zur Bereitung feinerer Oelfarben.

Das in diesen Oelen enthaltene Oeleïn ist von dem gewöhnlichen verschieden. Durch Verseifen des Leinöls und Zersetzen der Seife wird ein Hydriumsalz der Formel: $H\,(H_{27}C_{16})\,O_2$ erhalten; es nimmt an der Luft sehr rasch Oxygen auf und wird dickflüssig. —

Seifen und Pflaster.

Die gewöhnlichen Seifen sind Gemenge von Natrium- und Kaliumsalzen der höhern Glieder der Acetyl- und Oleylreihe. Die Natriumseifen sind im Allgemeinen viel härter als die Kaliumseifen, letztere sind in der Regel schmierig, daher nennt man erstere harte, die letzteren weiche oder Schmier-Seifen.

Die Wirkung der Seifen beruht auf der schon oben bei den betreffenden Salzen erwähnten Zerlegung mit Wasser, indem das auftretende Kalium- oder Natriumhydrat auf viele Stoffe löslich wirkt.

Wasser, welches Calciumsalze enthält, ist zum Waschen mit Seife unbrauchbar, indem sogleich unlösliche Kalkseifen entstehen, und das Kalium oder Natrium an den negativen Bestandtheil der Calciumsalze geht. Jedoch kann man durch Anwendung von Seife sogenanntes hartes Wasser gleichsam weich machen. —

Die in der Heilkunst angewandten Pflaster sind ein Gemenge verschiedener Bleisalze ebenfalls der höhern Glieder aus der Acetyl- und Oleylreihe. Sie werden durch Kochen der Fette mit Bleiglätte und Wasser bereitet.

H. Verbindungen, in welchen elektronegative diodige und triodige Radicale anzunehmen sind, deren entsprechende elektropositiven Radicale unbekannt sind.

a) Tartrylreihe.*

Diese Verbindungen könnten auch an die Oxalylreihe angefügt werden.

Mellithyl: (C_4).

Dieses Radical findet sich in dem Honigstein, ein in mehreren Braunkohllagern, besonders in Thüringen vorkommendes Mineral.

Aluminidmellithylat: $Al'_2\,(C_4)\,O_4 + 3\,H_2O$; Honigstein: $[Al_2O_3\,(C_4O_3)_3 + 18\,HO]$; durchscheinende honiggelbe, wohl ausgebildete Krystalle. — Wird der Honigstein mit wässrigem Ammoniak gekocht, so erhält man aus der Lösung Krystalle von Ammoniummellithylat: $(H_4N)_2\,(C_4)\,O_4 + 3\,H_2O$. Wird die Lösung dieses Salzes mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich unlösliches Silbermellithylat aus, aus welchem durch Behandlung mit Hydriumchlorür das Hydriummellithylat: $H_2\,(C_4)\,O_4$ erhalten werden kann. Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in glänzenden Nadeln.

Malylverbindungen.

Das in diesen Verbindungen enthaltene Radical ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Möglich, dass in diesen Verbindungen ein Radical der Formel: H_4C_4 enthalten ist, möglich aber auch, dass ein Theil des Oxygens dieser Verbindungen zum Radical zu rechnen ist. Wegen dieser Unsicherheit schreiben wir daher in den Formeln der hieher gehörigen Salze sämmtliche den Metallen als elektronegativ gegenüberstehenden Bestandtheile in eine Klammer zusammen. — Dasselbe gilt von den nachfolgenden Verbindungen.

Hydriumalat: $H_2(H_4C_4O_5)$; Aepfelsäure: $[C_8H_4O_8,\ 2\,HO]$. Findet sich in vielen Pflanzensäften, vor allen in den Aepfeln, Vogelbeeren, den Schlehen, in den Kirschen, Johannisbeeren und vielen andern Beeren. Je mehr die Früchte ihrer Reife entgegen gehen, je mehr wird das Hydrium durch Kalium oder Calcium ersetzt, so dass die Säfte ihren sauern Geschmack nur den sogenannten sauern Salzen dieser Metalle verdanken. — Am einfachsten erhält man das Hydriummalat aus dem Safte der unreifen Vogelbeeren.

Das Salz krystallisirt nur schwierig, zerfliesst an der Luft, schmilzt bei 83^0 und wird in höherer Temperatur zersetzt. Bei 150^0 geht es unter Abscheidung von Wasser in Hydriumfumarat über.

Hydro-Ammoniummalat: $H\,(H_4N),\,(H_4C_4O_5)$; grosse, in Wasser lösliche Krystalle.

Amidomalit: $(H_2N)_2\,(H_4C_4O_3)$; Malamid; entsteht durch Behandeln des Aethylmalats mit Ammoniak.

* Streng genommen kann hier nicht von einer Reihe die Rede sein, indem die Glieder nicht unter einander homolog sind.

Ein ähnlicher Stoff, Asparagin, welcher die gleiche Zusammensetzung wie das Amidomalit hat, findet sich in den Keimen des Spargels, in der Althäawurzel, in den Blättern und Stengeln der Wicken. Mit den Dämpfen des Nitrogentrioxyds liefert das Asparagin, sowie das Amidomalit Hydriummalat; durch Gährung Hydriumsuccinat.

Hydro-Amidomalit: $H(H_2N), (H_4C_4O_4)$; entsteht beim Erhitzen des Hydro-Ammoniummalats. Eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn das Asparagin mit Säuren behandelt wird.

Calciummalat: $Ca_2(H_4C_4O_5)$; krysallisirt aus der wässrigen Lösung mit 2 und 1 Mgt. Krystallwasser. Mit Hefe versetzt, entsteht daraus durch eine Art Gährung Calciumacetat,-buttyrat und -succinat. (Methode zur Darstellung des Hydriumsuccinats.)

Calcium-Hydriummalat: $CaH, (H_4C_4O_5) + 4H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche, in heissem leicht lösliche Prismen. Man erhält es, wenn das Calciummalat: $Ca_2(H_4C_4O_5)$ mit so viel verdünnter heisser Salpetersäure versetzt wird, bis vollständige Lösung erfolgt. Aus der heissen Lösung schiesst dann das Salz in Krystallen an.

Bleimalat: $Pb_2(H_4C_4O_5) + 3H_2O$; wird die Lösung eines Malats mit einem Bleisalz versetzt, so entsteht ein käsiger Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. Schmilzt beim Erhitzen schon unter Wasser und erstarrt krystallinisch. — Durch Erhitzen bis zu 200° gehen sämmtliche Malate in Fumarate über.

Fumarylverbindungen.

Diese Verbindungen sind in Pflanzensäften sehr verbreitet und finden sich besonders in den Fumariaarten und Flechten.

Hydriumfumarat: $H_2(H_2C_4O_4)$; Flechtensäure. Entsteht aus dem Hydriummalat durch Erhitzen bis 150°: $H_2(H_4C_4O_5) - H_2O = H_2(H_2C_4O_4)$. — Gestreifte Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich. Wird es auf 200° erhitzt, so geht es in ein anderes bei dieser Temperatur flüchtiges mit ihm isomeres Hydriumsalz über, welches den Namen Maleïnsäure führt. Dieses verwandelt sich, wenn es längere Zeit auf 130° erhitzt wird, wieder in Hydriumfumarat.

Den übrigen Fumaraten entspricht die generelle Formel: $Me_2(H_2C_4O_4)$ und $HMe(H_2C_4O_4)$.

Tartrylverbindungen.

Die hierher gehörigen Verbindungen finden sich in vielen Pflanzensäften, besonders im Traubensaft. Das in ihnen enthaltene noch nicht mit Sicherheit bekannte elektronegative Radical wird Tartryl genannt. Wir nennen der Kürze wegen die hieher gehörigen Salze Tartrate.

Hydriumtartrat: H_2 $(H_4\ C_4\ O_6)$; Weinsäure, Weinsteinsäure: $[C_8 H_4 O_{10}, 2 HO]$. *Acidum tartaricum.* Dieses Salz findet sich in mehrern vegetabilischen Flüssigkeiten. Am zweckmässigsten wird es aus dem Weinstein (Kalium-Hydriumtartrat) gewonnen. — Gepulverter Weinstein und gepulverte Kreide werden mit Wasser übergossen und längere Zeit erhitzt. Es bildet sich unlösliches Calciumtartrat und lösliches Kaliumtartrat: 2 K H, $(H_4 C_4 O_6)$ u. $Ca_2 C O_3$ giebt $Ca_2 (H_4 C_4 O_6)$ u. $K_2 (H_4 C_4 O_6)$ u. $H_2 O$ u. $C O_2$.

Zu der Lösung des Kaliumtartrats fügt man nun eine Lösung von Calciumchlorür, wodurch sich abermals unlösliches Calciumtartrat ausscheidet, während Kaliumchlorür in Lösung geht: $K_2 (H_4 C_4 O_6)$ u. 2 Ca Cl geb. $Ca_2 (H_4 C_4 O_6)$ u. 2 K Cl. Wird nun sämmtliches Calciumtartrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so bildet sich schwerlösliches Calciumsulfat und das Hydriumtartrat geht in Lösung, aus welcher es durch Krystallisiren und Umkrystallisiren rein erhalten werden kann.

Das Hydriumtartrat schiesst aus der wässrigen Lösung in durchsichtigen Krystallen des monoklinoëdrischen Systems mit hemiëdrischen Flächen an. Es ist in Wasser leicht löslich; die wässrige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Es kann zum Unterschied von einem andern Tartrat, welches die Polarisationsebene nach links ablenkt, Hydriumdextrotartrat genannt werden. Bei ungefähr 180° schmilzt es und wird in höherer Temperatur verändert. Zunächst bildet sich eine gummiartige zerfliessliche Masse, welche mit der Weinsäure noch isomer ist und den Namen Metaweinsäure erhalten hat; bei noch weiterem Erhitzen hinterbleibt unter Entweichen von Wasser Tartryloxyd: $(H_4 C_4 O_5)$. Dieses geht in noch höherer Hitze in Pyroweinsäure und Pyrotraubensäure über. Wird das Hydriumtartrat bei Zutritt der Luft rasch erhitzt, so verbrennt es und verbreitet einen Geruch nach gebranntem Zucker. Wird das Hydriumtartrat mit Kaliumhydrat erhitzt, so entsteht Kaliumacetat und -oxalat:

Hydrium-dextrotartrat.

$$H_2 (H_4 C_4 O_6) \text{ u. } 3 \text{ K H, O geb. K } (H_3 C_2) O_2 \text{ u. } K_2 (C_2) O_4 \text{ u. } 3 H_2 O.$$

Die Weinsäure findet in der Technik (Färberei) und Pharmacie verschiedene Anwendung und bildet unter anderm einen Bestandtheil des Brausepulvers.

Hydriumnitrotartrat: $H_2 (H_2 (N O_2)_2 C_4 O_6)$; entsteht durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Weinsäure. Die Verbindung geht nach und nach unter Entwicklung von Nitrogenmonoxyd und Carbondioxyd in Tartronsäure: $H_4 C_3 O_5$ über, und diese liefert beim Erhitzen bis zu 180° das oben erwähnte Aethylenoxyd.

Kaliumtartrat: K_2 $(H_4\ C_4\ O_6)$; in Wasser leicht löslich, schiesst aus der concentrirten Lösung in Krystallen des monoklinoëdrischen Systems an.

Kalium-Hydriumtartrat: H K, $(H_4\ C_4\ O_6)$; saures weinsaures Kali, *Kali bitartaricum*, *Cremor Tartari*, $[K\ O, 2\ C_4 H_2 O_5 + H\ O]$. Es ist ein Bestandtheil vieler sauern Pflanzensäfte, besonders des Traubensaftes. In demselben Maasse, in welchem der Wein während des Lagerns alkoholreicher wird, scheidet sich das Salz aus. Es tritt in braunen Krusten auf und

bildet so den rohen Weinstein. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wird daraus das reine Salz gewonnen.

Das Salz schiesst aus der concentrirten heissen Lösung in durchscheinenden monoklinometrischen Krystallen an. In kaltem Wasser schwer löslich. (Fügt man zu reiner concentrirter Lösung eines Kaliumsalzes überschüssige Weinsäure, so scheidet sich krystallinisches Kalium-Hydriumtartrat als krystallinischer Niederschlag aus. Die Weinsäure findet daher als Reagens auf Kaliumsalze vielfache Anwendung).

Beim Erhitzen verbrennt der Weinstein, einen Geruch nach gebranntem Zucker verbreitend, mit Hinterlassung einer kohligen Masse, aus welcher Wasser reines Kaliumcarbonat auszieht. (Methode zur Darstellung von reinem Kaliumcarbonat.) — Das Salz findet als Arzneimittel vielfache Anwendung.

Ammoniumtartrat: $(H_4N)_2(H_4C_4O_6)$; leicht löslich. — Ammonium-Hydriumtartrat: $(H_4N)H, (H_4C_4O_6)$; in kaltem Wasser schwer löslich. — Amidotartrit: $(H_2N)_2(H_4C_4O_4)$, (Tartramid): aus der wässrigen Lösung in schönen Krystallen anschiessend. Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethyltartrat. Amido-Hydriumtartrit: $(H_2N)H, (H_4C_4O_5)$, bildet rhombische Krystalle.

Natriumtartrat: $Na_2(H_4C_4O_6) + 2H_2O$; in Wasser leicht löslich.

Kalium-Natriumtartrat: $KNa, (H_4C_4O_6) + 4H_2O$; Seignettesalz: [$KO, C_4H_2O_5 + NaO, C_4H_2O_5 + 8HO$]; in Wasser leicht löslich, schiesst aus der wässrigen Lösung in rhombischen, hemiëdrischen, wohlausgebildeten Krystallen an.

Kalium-Stibyltartrat: $2(K(SbO), (H_4C_4O_6)) + H_2O$; weinsaures Antimonoxyd-Kali: [$KO, SbO_3, C_8H_4O_{10} + HO$]; Brechweinstein, *Tartarus emeticus*. Dieses theoretisch und praktisch sehr wichtige Salz entsteht, wenn Weinstein und Antimontrioxyd längere Zeit mit Wasser gekocht werden. Die Entstehung des Salzes möchte sich durch folgendes Schema geben lassen: $2KH, (H_4C_4O_6)$ u. Sb_2O_3 geben $2(K(SbO)(H_4C_4O_6)) + H_2O$. Aus der concentrirten Lösung schiesst das Salz in rhombischen Oktaëdern an. Nach obiger Formel wäre anzunehmen, dass in dem Salze 1 Mgt. Kalium durch 1 Mgt. des Radicals Stibyl: (SbO) vertreten ist, und dass 2 Mgt. dieses Salzes mit einem Mgt. Wasser zusammen krystallisirt sind. Diese Formel lässt daher manches zu wünschen übrig. —

Vielleicht würde man besser thun, den Charakter dieses Salzes statt durch die Formel eines Tartrats, durch die eines Tetroantimonits: $Me_4Sb_2O_5$ auszudrücken, in welchem der elektronegative Theil des Tartrats die Funktion von 2 Mischungsgewichten Oxygen übernommen hätte. Vergleichen wir als diodige Verbindungen das Kaliumhydrat mit dem Kalium-Hydriumtartrat: $KH, O \div KH, ((H_4C_4O_6))$, so lässt sich durch folgende Schemata diese Auffassung einigermassen begründen:

$$2KH, O + Sb_2O_3 = K_2H_2, Sb_2O_5$$

$$2KH, (H_4C_4O_6) + Sb_2O_3 = K_2H_2, Sb_2(O_3(H_4C_4O_6)_2).$$

Hiedurch wäre wenigstens der abnorme Krystallwassergehalt des Salzes erklärt. *

Der Brechweinstein ist in grössern Mengen genommen ein heftiges Gift, in kleineren wirkt er Brechen erregend. Es findet als Arzneimittel häufig Anwendung.

Aethyltartrat: $(H_5 C_2)_2 (H_4 C_4 O_6)$; in Wasser löslich. — Aethyl-Hydriumtartrat: $(H_5 C_2) H, (H_4 C_4 O_6)$; bei 90° schmelzende Prismen.

Hydriumuvicat: $H_2 (H_4 C_4 O_6)$; Traubensäure, Paraweinsäure, *Acidum uvicum*. Diese mit dem Hydriumtartrat isomere Verbindung wurde einige mal aus gewissen Sorten Weinstein, (besonders italienischen) gewonnen; in geringer Menge ist sie jedoch fast in jedem Weinstein enthalten. Das Hydriumuvicat ist dem Tartrat in jeder Beziehung höchst ähnlich, nur ist es in Wasser etwas weniger löslich als das Tartrat. Aus der concentrirten wässrigen Lösung krystallisirt es in Krystallen des triklinomëtrischen Systems und zwar ohne hemiëdrische Flächen. Die Lösung ist optisch unwirksam, d. h. sie lenkt den polarisirten Lichtstrahl nicht ab. Versetzt man die Lösung mit Calciumsalzen, so entsteht ein unlöslicher Niederschlag von Calciumuvicat. (In der Lösung des Tartrats erzeugen dieselben Salze keine Niederschläge.) Ausserdem ist noch zu bemerken, dass bei der Behandlung des Calciumtartrats mit Ammoniumchlorür lösliches Calcium-Ammoniumtartrat entsteht, während das Ammoniumchlorür mit dem Calciumuvicat kein lösliches Salz bildet.

Das Hydriumtartrat kann unter gewissen Verhältnissen in das Uvicat übergeführt werden. Erhitzt man nämlich das Cinchonintartrat (ein weiter unten zu erwähnendes Salz) bis auf einen gewissen Grad, so geht es in Cinchoninuvicat über; eine ähnliche Umänderung erleidet auch zum Theil beim Erhitzen das Aethyltartrat. —

Von hohem Interesse ist noch das Natrium-Ammoniumuvicat: $Na (H_4 N), (H_4 C_4 O_6)$. Bringt man eine concentrirte Lösung dieses Salzes zur Krystallisation, so schiessen daraus grosse, wohl ausgebildete rhombische Krystalle mit hemiëdrischen Flächen an. Von diesen zeigt ein Theil genau die Form des Seignettesalzes, die andern Krystalle aber, obgleich ganz ähnlich, unterscheiden sich von jenen dadurch, dass bei ihnen gerade diejenigen Flächen ausgebildet sind, welche den andern Krystallen fehlen und umgekehrt, so dass also die einen Krystalle genau als Spiegelbilder der andern erscheinen.

Stellt man aus den Krystallen, welche mit dem Seignettesalz übereinstimmen, das Hydriumsalz dar, so erhält man gewöhnliches Hydriumtartrat in den bestimmten hemiëdrischen Krystallen, deren Lösung also den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt. — Stellt man aber aus den entgegengesetzten Krystallen des Natrium-Ammoniumsalzes das Hydriumsalz dar, so erhält

* Für diese Auffassung spricht noch die Existenz folgender Verbindungen:

$$K\,Sb\,(O_2\,(H_4 C_4 O_6)) \div K\;Sb\,O_3$$

$$K\,As\,(O_2\,(H_4 C_4 O_6)) \div K\;As\,O_3$$

$$K_2 H_2,\,As_2\,(O_5\,(H_4 C_4 O_6)_2) \div K_2 H_2 As_2 O_7$$

$$K\,B\,(O\,(H_4 C_4 O_6)) \div K\;B\;O_2.$$

man ein Hydriumtartrat, dessen hemiëdrische Krystalle das Spiegelbild der Krystalle des gewöhnlichen Hydriumtartrats sind und deren wässrige Lösung den polarisirten Lichtstrahl eben so stark nach links ablenkt, wie ihn das gewöhnliche Tartrat nach rechts dreht. Wir haben das rechtsdrehende Hydriumtartrat nach dieser Eigenschaft Hydriumdextrotartrat genannt und nennen daher diesem entsprechend das linksdrehende Salz Hydriumlaevotartrat. — Hydriumlaevotartrat.

Das Interesse an diesen Verbindungen wird aber noch dadurch erhöht, dass, wenn man gleichviel Hydriumdextro- und Hydriumlaevotartrat in Wasser löst und die Lösung zum Krystallisiren bringt, Krystalle anschiessen, welche keine hemiëdrischen Flächen zeigen, deren Lösung optisch unwirksam ist, und die mit dem Hydriumuvicat vollständig identisch sind.

Aus dem optisch unwirksamen Hydriumuvicat können also zwei Salze erhalten werden, die optisch entgegengesetzt wirksam sind und aus deren Vereinigung wieder das unwirksame Hydriumuvicat hervorgeht.

Mucylverbindungen.

Hydriummucylat: $H_2(H_8C_6O_8)$. Schleimsäure: $[C_{12}H_8O_{14} + 2HO]$. Bildet sich beim Kochen von Pflanzenschleim, Milchzucker und Gummi mit Salpetersäure. In kaltem Wasser schwer löslich; aus der heissen Lösung scheidet es sich in sandig anzufühlenden kleinen Krystallen aus.

Mit diesem Salze isomer ist die aus Zucker und Mannit durch Behandeln mit Salpetersäure sich bildende Zuckersäure, eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche an der Luft zerfliessliche Masse.

Salicyl: $(H_4C_7) = [C_{14}H_4]$.

Salicyloxyd: $(H_4C_7)O_2$; in Wasser unlösliches amorphes Pulver. Mit Kaliumhydrat liefert es Kaliumsalicylat.

Hydriumsalicylit: $H_2(H_4C_7)O_2$; salicylige Säure, Salicylaldehyd, Spiraeaöl: $[C_{14}H_6O_4]$; findet sich vornehmlich im Spiraeaöl; kann aber auch aus mehreren andern Producten des Pflanzenreichs, wie dem Salicin und Populin etc. erhalten werden. Am zweckmässigsten erhält man es aus dem Salicin. — Oelige Flüssigkeit mit bittermandelölahnlichem Geruch, erstarrt bei —20°, siedet bei 196°, in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen mit Kaliumhydrat liefert es unter Entwicklung von Hydrium Kaliumsalicylat: $H_2(H_4C_7)O_2$ u. $2\,K\,H\,O$ giebt $K_2(H_4C_7)O_3$ u. $4\,H$. — Ausserdem kennt man noch verschiedene andere hieher gehörige Salze: z. B. Hydrium-Kupfersalicylit: $H\,Cu\,(H_4C_7)O_2$; glänzende grüne Krystalle.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom entstehen verschiedene Derivate; auch eine Nitro-Verbindung ist dargestellt z. B.:

$$H_2(H_2Br_2, C_7)O_2;$$
$$H_2(H_3(NO_2), C_7)O_2.$$

Hydriumsalicylat: $H_2(H_4C_7)O_3$, Salicylsäure, Spirsäure: $[C_{14}H_4O_4, 2HO]$; findet sich in den Spiraeablüthen; wird am zweckmässig-

sten aus dem Gaultheriaöl: $(H_3C)H, (H_4C_7)O_3$ durch Behandeln mit starker Kalilauge und Zersetzen des entstandenen Kaliumsalzes mit Salzsäure erhalten. — Krystallisirt aus der wässigen Lösung in vierseitigen Prismen die bei 180⁰ schmelzen, in höherer Temperatur flüchtig. —

Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpeter-Schwefelsäure sind verschiedene Derivate erhalten worden z. B.: $H_2(H_2Cl_2, C_7)O_3$ und $H_2(H_3(NO_2)C_7)O_3$.

Den übrigen Salicylaten entsprechen die generellen Formeln: $Me_2(H_4C_7)O_3$ und $MeH, (H_4C_7)O_3$. Davon ist nur von Interesse das

Hydro-Methylsalicylat: $(H_3C)H, (H_4C_7)O_3$. Es bildet den Hauptbestandtheil des in New-Jersey aus der *Gaultheria procumbens* gewonnenen flüchtigen Oeles *(oil of winter-green*, Gaultheriaöl). Das Oel riecht angenehm, siedet bei 232⁰. Mit Kalilauge erhitzt liefert es Methylhydrat und Kaliumsalicylat. — Das Oel findet in der Parfümerie Anwendung.

Lässt man auf das Gaultheriaöl eine concentrirte wässrige Lösung von Ammoniak einwirken, so entsteht Methylhydrat und Hydrium-Amidosalicylit: $H(H_2N), (H_4C_7)O_2$. — Bei vorsichtigem Erhitzen dieser Verbindung entsteht Salicylimid: $(HN)(H_4C_7)O$, welche Verbindung wir Imidosalicyloxür nennen könnten.

Wird das Calciumsalicylat: $Ca_2(H_4C_7)O_3$ mit überschüssigem Calciumhydrat erhitzt, so entsteht Calciumcarbonat und Phenylhydrat:

$$Ca_2(H_4C_7)O_3 \text{ u. } 2\,CaH, O \text{ giebt } Ca_2O \text{ u. } Ca_2CO_3 \text{ u. } (H_5C_6)H, O.$$

Im thierischen Organismus verwandelt sich das Hydriumsalicylat in eine dem Hippurat ähnliche Verbindung, welche man Salicylursäure genannt hat. — Wir könnten sie Hydriumsalicylurat nennen: $H_2(H_3(H_2(H_2N)C_2)C_7)O_4 = H_9C_9NO_4$.

Chinylverbindungen.

In mehreren Chinarinden finden sich Salze, in welchen ein eigenthümliches elektronegatives Radical angenommen werden muss. Es wurde Chinyl genannt.

Hydriumchinylat: $H_2(H_{10}C_7O_6)$; Chinasäure: $[C_{14}H_{10}O_{10} + 2\,HO]$. Wird auf Umwegen aus dem aus der Chinarinde erhaltenen Calciumchinylat dargestellt. In Wasser leicht löslich, krystallisirt daraus in schiefen rhombischen Prismen.

Das Hydriumchinylat liefert verschiedene interessante Zersetzungsproducte. Wird es in geeigneten Destillationsapparaten mit Schwefelsäure und Braunstein erhitzt, so treten gelbe Dämpfe auf, welche sich in der Vorlage zu goldglänzenden Nadeln verdichten; diese führen den Namen Chinon, ihre empirische Formel ist: $H_4C_6O_2$. Wird das Chinon bei Gegenwart von Wasser mit Reductionsmitteln behandelt, so nimmt es 2 Mgte. Hydrium auf. Die so entstehende Verbindung wurde Hydrochinon genannt. Ihre Formel ist: $H_6C_6O_2$; krystallisirt aus Wasser in glänzenden Prismen. Behandelt man das Hydrochinon mit verdünnter Salpetersäure, so geht es in eine grüne Ver-

bindung über, die grünes Hydrochinon genannt wurde. Ihre empirische Formel ist: $H_{10}C_{12}O_4$; grüne, glänzende Nadeln, die einen ähnlichen Schimmer zeigen, wie die Flügeldecken der Goldkäfer. —

Krokonyl: $(C_5) = [C_{10}]$.

Hydriumkrokonat: $H_2(C_5)O_5 + 2H_2O$. (Siehe Seite 375, Anmerkung.) —

b. Citrylreihe.

Citrylverbindungen.

Hydriumcitrylat: $H_3,(H_5C_6O_7) + H_2O$; Citronensäure $[C_{12}H_5O_{11}, 3HO + 2HO]$; ist im Pflanzenreich ziemlich verbreitet, findet sich vor allem in den Citronen, ausserdem in einigen andern sauern Früchten, so in den Johannis- und Stachelbeeren etc. — Das Hydriumcitrylat wird im Grossen aus den Citronen gewonnen. Man stellt zuerst aus dem Citronensaft Calciumcitrylat dar und zersetzt dieses dann durch Schwefelsäure. — Aus der wässrigen Lösung schiesst das Salz in grossen rhombischen Krystallen an. — Wird das Salz erhitzt, so treten verschiedene Stoffe auf. Bei 175° entwickelt sich Methylacetit, sowie Carbonmonoxyd und im Rückstand befindet sich ein neues triodiges Hydriumsalz, welches den Namen Aconitsäure erhalten hat. Seine Formel ist: $H_3(H_3C_6O_6)$; wir könnten das Salz Hydriumaconitat nennen. Wird es noch weiter erhitzt, so entwickelt sich Carbondioxyd und im Rückstand befindet sich ein Hydriumsalz, das den Namen Itaconsäure: $[C_{10}H_6O_8]$ führt. In noch höherer Temperatur hinterbleibt Cytraconoxyd: $(H_4C_5O_3)$.

Die Citronensäure findet in der Färberei und Kattundruckerei wichtige Anwendung; ausserdem bildet sie einen Bestandtheil des Brausepulvers. —

Sämmtliche Citrylate lassen sich unter folgende generelle Formeln bringen: $Me_3(H_5C_6O_7)$; $Me_2H(H_5C_6O_7)$ und $MeH_2(H_5C_6O_7)$.

Kaliumcitrylat: $K_3(H_5C_6O_7) + H_2O$; an der Luft zerfliessliche Nadeln. —

Calciumcitrylat: $Ca_3(H_5C_6O_7) + 2H_2O$; scheidet sich als feines Krystallpulver aus, wenn die Lösung von Kaliumcitrylat mit Calciumchlorürlösung vermischt und bis zum Kochen erhitzt wird. Das Salz ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Mit Hydriumcitrylat kann daraus Dicalicum-Hydriumcitrylat: $Ca_2H,(H_5C_6O_7) + H_2O$ erhalten werden.

Aethylcitrylat: $(H_5C_2)_3(H_5C_6O_7)$; gelbliche, nach Olivenöl riechende Flüssigkeit.

Amyl-Dihydrocitrylat: $(H_{11}C_5)H_2,(H_5C_6O_7)$; weiche, in gelinder Wärme schmelzende Krystallwarzen.

Amidocitrylit: $(H_2N)_3(H_5C_6O_4)$; Citramid; entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylcitrylat. —

Aconitylverbindungen.

Hydriumaconitat: $H_3(H_3C_6O_6)$; Aconitsäure. Findet sich in den

Aconitumarten; bildet sich ausserdem, wie oben schon erwähnt, beim Erhitzen des Hydriumcitrylats bis auf 175°. In Wasser leicht löslich, schiesst daraus in weissen, warzenförmigen Krystallen an.

Die Aconitate haben die generelle Formel: $Me_3(H_3C_6O_6)$. — Das Calciumaconitat geht mit Wasser und Fermenten versetzt durch eine Art Gährung in Calciumsuccinat über.

Meconylverbindungen.

Sie bilden einen Bestandtheil des Opiums, des eingedickten Milchsaftes der unreifen Samenkapseln von *Papaver somniferum*.

Hydriummeconat: $H_3(HC_7O_7) + 3H_2O$; Meconsäure: $[C_{14}HO_{11}, 3HO + 6HO]$. Man erhält die Verbindung, wenn man den wässrigen Auszug von Opium mit Kreide versetzt, nun aus der Lösung durch Chlorcalium Calciummeconat fällt und daraus durch Salzsäure das Hydriummeconat darstellt. — In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in kochendem. Aus der heissen Lösung schiesst es in glimmerartigen Schuppen an. Die generelle Formel der Meconate ist: $Me_3(HC_7O_7)$.

Calcium-Dihydriummeconat: $CaH_2, (HC_7O_7) + H_2O$.

Silbermeconat: $Ag_3(HC_7O_7)$ und $AgH_2(HC_7O_7)$.

Die wässrigen Lösungen der Meconate geben mit der Lösung von Ferridsalzen eine intensiv blutrothe Färbung. (Reaction auf Meconate und Opium bei Opiumvergiftungen).

Chelidonylverbindungen.

Sie finden sich als Salze in *Chelidonium majus*.

Hydriumchelidonat: $H_3(HC_7O_6) + H_2O$; Chelidonsäure. Aus dem Safte von *Chelidonium majus* wird zunächst das Calciumsalz dargestellt und dieses dann mit Salpetersäure versetzt. — In Wasser löslich; aus der Lösung schiesst es in Nadeln an. Die generelle Formel der Chelidonate ist: $Me_3(HC_7O_6)$.

I. Alkaloïde.

Unter dieser Benennung begreift man eine Klasse von oft sehr complicirten Verbindungen, welche in ihren Reactionen sämmtlich als Analoga des Ammoniaks oder der Oxüre aufzufassen sind. Auf welche Weise diese Stoffe aus einfachern hervorgegangen sein mögen, davon hat man bis jetzt fast keine Ahnung; sie können daher nicht künstlich dargestellt werden, sondern finden sich in der Natur fertig gebildet vor. Sie sind meist heftige Gifte oder zeigen ausserdem auf den thierischen Organismus energische Einwirkung. Viele derselben sind wichtige Arzneimittel. — Sie finden sich im Pflanzenreich sehr verbreitet, wenn auch in der Regel nur in relativ geringer Menge.

Die Alkaloïde sind theils oxygenfrei und dann flüchtig, und verbinden sich, wie das Ammoniak, direkt mit Hydriumsalzen zu Salzen. Die oxygen-

haltigen dagen sind nicht flüchtig und geben mit Hydriumsalzen in Wechselwirkung in der Regel, wie die gewöhnlichen Oxüre, neue Salze und Wasser.

Die flüchtigen Alkaloïde werden in der Regel durch Destillation der sie enthaltenden Pflanzentheile mit Natronlauge oder Kalkmilch dargestellt. Um die nicht flüchtigen darzustellen, werden im Allgemeinen die betreffenden Pflanzentheile mit verdünnten Säuren behandelt, die Lösung des erhaltenen Alkaloïdsalzes eingedampft und dann mit Kaliumcarbonat, Kalkhydrat oder Magnesia versetzt. Es entsteht ein unlöslicher Niederschlag, der das Alkaloïd enthält. Aus diesem Niederschlag wird es durch Weingeist ausgezogen.

a. Oxygenfreie Alkaloïde.

Coniin: $H_{15}C_8N$ oder: $[C_{16}H_{15}N]$; findet sich in allen Theilen des *Conium maculatum*, besonders im Samen; wird daraus durch Destillation mit Natronlauge gewonnen. — Es ist eine ölige Flüssigkeit, riecht durchdringend betäubend, siedet bei 212°, schmeckt brennend, und ist ein heftiges Gift. In Wasser wenig löslich und zwar in warmem Wasser weniger als in heissem. (Die wässrige Lösung trübt sich daher beim Erwärmen.)

Die Salze des Coniins sind in Wasser leicht löslich.

Sparteïn: $H_{13}C_8N$ oder: $[C_{16}H_{13}N]$; findet sich im *Spartium scoparium;* ist in Wasser wenig löslich, siedet bei 287°.

Nicotin: $H_{14}C_{10}N_2$ oder: $[C_{20}H_{14}N_2]$; findet sich in den Blättern und Samen von *Nicotiana Tabacum*; um es darzustellen, werden die Tabaksblätter zu wiederholten Malen mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen; die Lösungen concentrirt und mit Natronlauge destillirt. Das Destillat wird mit Aether geschüttelt, welcher das Nicotin aufnimmt und nach dem Verdunsten als ölige Flüssigkeit zurück lässt. — Farblose, ölige Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt; hat einen schwachen, beim Erhitzen betäubenden Geruch; schmeckt brennend, erzeugt im Schlunde Kratzen; ist sehr giftig. Bei 250° siedet es. (Die narkotische Wirkung des Tabaks rührt von dem Nicotin her, indem sich beim Rauchen immer ein Theil unzersetzt verflüchtigt und mit dem Rauch in den Mund gelangt. Die schlechten Sorten Tabak enthalten in der Regel mehr Nicotin als die guten.) Das Nicotin vereinigt sich mit Hydriumsalzen direct zu in Wasser löslichen Salzen.

b. Oxygenhaltige Alkaloïde.

Alkaloïde des Opiums. Die wichtigsten im Opium enthaltenen Alkaloide sind:

Morphin: $H_{19}C_{17}NO_3 + H_2O$ oder: $[C_{34}H_{19}NO_6 + 2HO]$. Morphium; es krystallisirt in glänzenden Prismen, von schwach bitterem Geschmack; in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, (1 Gwth. in 1000 Gwthn.) in Weingeist viel leichter löslich. Werden daher Morphiumsalze mit löslichen Oxüren versetzt, so entsteht ein Niederschlag von Morphin. Die Morphiniumsalze sind in Wasser löslich. —

Morphiniumchlorür: $(H_{20}C_{17}NO_3)Cl + 3H_2O$; krystallisirt aus der wässrigen Lösung in feinen Prismen. Morphiniumsulfat: $(H_{20}C_{17}NO_3)_2SO_4 + 5H_2O$; krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln. Beim Erwärmen mit Kalilauge entwickeln sie Aethylamin. — Die Wirkung des Morphins auf den Organismus stimmt im Allgemeinen mit der des Opiums überein; es wird deshalb jetzt in der Medicin statt des Opiums gegeben.

Codeïn: $H_{21}C_{18}NO_3 + H_2O$ oder $[C_{36}H_{21}NO_6 + 2HO]$; es findet sich in geringer Menge im Opium und ist mit dem Morphin homolog. Krystallisirt aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten in rhombischen Prismen.

Narcotin: $H_{25}C_{23}NO_7$ oder $[C_{46}H_{25}NO_{14}]$; es krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen, die bei 170° schmelzen. In kaltem Wasser unlöslich; in Alkohol und Aether löslich. Es liefert mit den Hydriumsalzen Salze, welche meist durch viel Wasser zersetzt werden.

Alkaloïde der Cinchoneen.

In den Chinarinden kommen verschiedene Salze vor, aus welchen sich Alkaloïde abscheiden lassen. Eines derselben, das Chinin, ist eines der wichtigsten Arzneimittel.

Chinin: $H_{24}C_{20}N_2O_2$ oder: $[H_{12}C_{20}NO_2]$; in reichlichster Menge findet es sich in der sogenannten Königsrinde. Es wird daraus durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen, aus der Lösung durch Magnesia oder Natriumcarbonat gefällt, der Niederschlag dann mit Aether behandelt, aus welchem das Chinin mit 3 Mgtn. Wasser in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Aus den in Wasser gelösten Salzen wird es durch Ammoniak als käsiger Niederschlag gefällt, der beim Trocknen ein weisses amorphes Pulver liefert; in kaltem und heissem Wasser sehr wenig löslich. Die Lösung schmeckt äusserst bitter. Mit Hydriumsalzen vereinigt es sich zu in Wasser meist löslichen Salzen.

Das Chinin findet als fiebervertreibendes Mittel ausgedehnte Anwendung. Dieelbe Wirkung zeigen die Salze. Das wichtigste Salz ist das Chininsulfat: $(H_{25}C_{20}N_2O_2)_2SO_4 + 7H_2O$; es krystallisirt in glänzenden strahlenförmig gruppirten Nadeln, die an der Luft unter Abgabe von 5 Mgtn. Wasser zu einem weissen Pulver zerfallen. In kaltem Wasser schwer, in kochendem und in Alkohol dagegen leicht löslich. — Chinin-Hydriumsulfat: $(H_{25}C_{20}N_2O_2)H, SO_4$, krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Prismen. Es ist durch seine phosphorescirende Eigenschaften ausgezeichnet; die Lösung des Salzes zeigt Fluorescenz.

Cinchonin: $H_{24}C_{20}N_2O$ oder: $[C_{20}H_{12}NO]$; krystallisirt in kleinen 4seitigen Prismen, die intensiv bitter schmecken; in kochendem Wasser schwer löslich, in Alkohol leichter, in Aether aber gar nicht löslich. (Unterschied von Chinin.) Es gleicht dem Chinin, wirkt auch wie dieses fiebervertreibend. Das Cinchonintartrat, $(H_{25}C_{20}N_2O)H, (H_4C_4O_6) + H_2O$, geht beim Erhitzen auf 170° in das Uvicat über (vergl. p. 838).

Chinidin: $H_{24}C_{20}N_2O_2$ oder: $[C_{20}H_{12}NO_2]$; krystallisirt in grossen glän-

zenden Prismen; in Aether schwer löslich, in Alkohol leicht löslich. — Es wird häufig dem Chinin beigemengt; allein sein medicinischer Werth ist in Zweifel zu ziehen.

Alkaloïde der Strychneen.

In den Strychnosarten, besonders in den Früchten: den Krähenaugen *(Strychnos nux vomica)*, den Ignatiusbohnen, wahrscheinlich auch im Pfeilgift *(Upas)* sind zwei als heftige Gifte bekannte Alkaloïde, das Strychnin und Brucin enthalten.

Strychnin: $H_{22} C_{21} N_2 O_2$ oder: $[C_{21} H_{11} N O_2]$; es findet sich in grösster Menge in den Ignatiusbohnen. Krystallisirt in farblosen 4seitigen Säulen, obgleich in Wasser kaum löslich, besitzt es einen sehr bittern Geschmack. In Alkohol fast unlöslich, in kochendem Weingeist aber löslich. Das Strychnin ist eines der stärksten Gifte. Thiere sterben unter Erscheinung des Starrkrampfes; schon wenige Grane sind hinreichend einen Menschen zu tödten. — In sehr kleinen Dosen findet es als Arzneimittel Anwendung. Mit Hydriumsalzen vereinigt es sich zu sehr bitter schmeckenden, in Wasser löslichen Salzen. — Das Nitrat krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln. Dieses Salz findet gewöhnlich medicinische Verwendung. — Es giebt verschiedene Reactionen, durch welche das Strychnin sehr leicht zu erkennen ist.

Brucin: $H_{26} C_{23} N_2 O_4 + 4 H_2 O$ oder: $[C_{46} H_{26} N_2 O_8 + 8 H O]$; es ist der stete Begleiter des Strychnins, besonders reichlich findet es sich in der falschen Angusturarinde. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol aber leicht löslich; schmeckt sehr bitter und wirkt auf den thierischen Organismus, wie das Strychnin, nur minder heftig. —

Alkaloïde der Solaneen.

Ausser dem oben schon beschriebenen Nicotin gehören hieher das Atropin und Hyoscyamin. —

Atropin: $H_{23} C_{17} N O_3$ oder: $[C_{34} H_{23} N O_6]$; findet sich in allen Theilen von *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium;* krystallisirt in feinen weissen Prismen, schmeckt bitter und scharf; in Wasser und Alkohol löslich. Mit Hydriumsalzen vereinigt es sich direct zu in Wasser löslichen Salzen. Das wässrige Atropin und seine Salze sind leicht zersetzbar. (Es treten dabei Ammoniak oder Ammoniumsalze auf.) — Es ist sehr giftig und bewirkt, wenn es auf die Augen gebracht wird, auch in kleinster Menge, Erweiterung der Pupille. — Es findet medicinische Anwendung.

Hyoscyamin; findet sich im schwarzen Bilsenkraut *(Hyoscyamus niger);* krystallisirt in feinen seidenglänzenden Prismen; ist in Wasser ziemlich löslich; sehr giftig und verhält sich gegen die Pupille ähnlich wie das Atropin. —

Von den Alkaloïden der Ranunculaceen und Colchiceen seien erwähnt:

Veratrin: $H_{52}C_{32}N_2O_8$; findet sich im Sabadillsamen und der weissen Niesswurz; ist sehr giftig und bewirkt in geringer Menge als Staub und in Auflösung heftiges Niessen. — Delphinin: $H_{32}C_{27}N_2O_2$; findet sich in den Samen von *Delphinium Staphisagria* (scharfer Rittersporn). — Colchicin findet sich in den Samen der Herbstzeitlose; ist sehr giftig, bewirkt schon in kleiner Dosis Erbrechen und Diarrhöe. — Aconitin; es findet sich in mehreren Aconitumarten, besonders im Kraut und Samen von *Aconitum Napellus*; ist ebenfalls sehr giftig.

Einzelnstehende Alkaloïde.

Caffeïn: $H_{10}C_8N_4O_2$ oder: $[C_8 H_5 N_2 O_2]$. Findet sich ausser im Kaffee und einigen andern Pflanzen, vornehmlich im Thee, weshalb es auch Theeïn genannt wird. Der Thee enthält bis zu 6 Procent, der Kaffee höchstens $\frac{1}{2}$ Procent dieses Alkaloïds; am zweckmässigsten stellt man es aus dem Thee dar, indem man den wässrigen Auszug mit Bleiessig fällt, aus dem Filtrat durch Hydriumsulfür das Blei entfernt und eindampft. — Es krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln, schmilzt bei 177°, sublimirt in höherer Temperatur. In kaltem Wasser schwer löslich. — Die Salze des Caffeïns werden durch Wasser zersetzt. — Wird es mit Kalilauge erhitzt, so entwickelt sich Methylamin. — In grössern Mengen bewirkt es erhöhte Herzthätigkeit, Schlaflosigkeit; ausserdem verlangsamt es den Stoffwechsel.

Theobromin: $H_8C_7N_4O_2$ oder: $[C_7 H_4 N_2 O_2]$; findet sich in den Kakaobohnen, ist mit dem Kaffeïn homolog und demselben überhaupt sehr ähnlich.

Piperin: $H_{19}C_{17}NO_3$; findet sich in den verschiedenen Pfefferarten. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich.

Furfurin: $H_{12}C_{15}N_2O_3$; kommt nicht in der Natur vor. Wird Weizenkleie mit schwefelsäurehaltigem Wasser destillirt, so geht mit dem Wasser ein Oel von eigenthümlichem Geruch über, das den Namen Furfurol erhalten hat. Seine Zusammensetzung ist: $H_4C_5O_2$. Mit Ammoniak behandelt liefert das Furfurol Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich sind. Ihre Zusammensetzung ist: $H_{12}C_{15}N_2O_3$. Die Verbindung wird Furfuramid genannt. Wird dieselbe mit Kalilauge gekocht, so geht sie ohne Aenderung in der procentischen Zusammensetzung in eine Verbindung über, welche sich genau wie ein Alkaloïd verhält. —

K. Kohlenhydrate.

Unter diesem Namen begreift man eine Anzahl von Stoffen, welche Hydrium, Carbon und Oxygen enthalten, und zwar das Hydrium und Oxygen in einem solchen Verhältniss wie sie Wasser bilden. Um ihre Reaction nur einigermassen ausdrücken zu können, muss ihnen ein ziemlich hohes Mischungsgewicht beigelegt werden, so dass in den Formeln bei einigen dieser Verbindungen mindestens 6, bei andern mindestens 12 Mgte. Carbon anzunehmen sind. Die Anzahl der Mischungsgewichte Oxygen stimmt in den meisten Fällen mit denen des Carbons überein, oder ist nur sehr wenig davon

verschieden. Diese Substanzen sind meist Producte des Pflanzenreichs, doch spielen einige auch im thierischen Organismus eine hervorragende Rolle. Im Pflanzenreich sind sie ungemein verbreitet. Die Bedingungen, unter welchen diese Stoffe sich bilden, kennt man zur Zeit noch nicht, sie können daher auch nicht ohne Mitwirkung des Lebensprocesses erzeugt werden. Fast sämmtliche Verbindungen können, wenn sie es nicht an und für sich schon sind, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen gährungsfähigen Zucker verwandelt werden.

Rohrzucker: $H_{22}C_{12}O_{11}$ oder: $[C_{12}H_{11}O_{11}]$. Er findet sich in vielen Pflanzensäften in wässriger Lösung, vornehmlich reich daran ist das Zuckerrohr und die Runkelrübe.

Der durch Auspressen erhaltene Saft dieser Pflanzen wird mit Kalkmilch geklärt und möglichst rasch (unter Mithülfe des luftverdünnten Raumes) eingedampft, worauf beim Erkalten der concentrirten Lösung der Zucker als Rohzucker auskrystallisirt. Dieser wird durch Umkrystallisiren, Behandeln mit Kalk, Eiweiss und Thierkohle gereinigt.

Der Rohrzucker krystallisirt in durchsichtigen monoklinometrischen Säulen. Er ist in $\frac{1}{3}$ Gwth. kaltem, noch leichter in heissem Wasser löslich; in Alkohol ist er weniger leicht löslich; er schmeckt rein süss, schmilzt bei 160° und erstarrt beim Erkalten zu einer glasartigen Masse (Gerstenzucker), die nach und nach unter Trübwerden in den krystallinischen Zustand übergeht. Wird der Zucker bis auf 200° erhitzt, so entweichen 2 Mgte. Wasser. Der Rückstand führt den Namen Caramel: $H_{18}C_{12}O_9$. Dieser ist in Wasser sehr leicht löslich, und zwar mit brauner Farbe, schmeckt nicht süss und kann auf keine Weise wieder in Zucker übergeführt werden. Bei noch stärkerem Erhitzen tritt eine weitere Zersetzung ein. Es treten unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruches Carbondioxyd und -monoxyd, Hydro-Methyl, Hydriumacetat und -acetit, Methylacetit, braungefärbte Oele und ein bitter schmeckender Stoff (Assamar) auf, zuletzt hinterbleibt viel Kohle.

Der Zucker giebt mit vielen Oxüren in Wasser lösliche Verbindungen. Wird eine alkaholische Zuckerlösung mit alkoholischer Kalilösung versetzt, so scheidet sich eine syrupartige Verbindung der Formel: $H_{22}C_{12}O_{11} + K_2O$ oder $KH_{11}C_6O_6$ aus; in Wasser leicht löslich.

Wird eine Zuckerlösung mit Kalkhydrat versetzt, so geht ein grosser Theil in Lösung. Wird die Lösung erhitzt, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der auf 1 Mgt. Zucker 3 Mgte. Calciumoxür enthält: $H_{22}C_{12}O_{11} + 3Ca_2O$ oder $Ca_6H_{22}C_{12}O_{14}$. Wird dagegen zu einer mit Kalkmilch versetzten Zuckerlösung Alkohol gefügt, so scheidet sich eine Verbindung aus, deren Zusammensetzung durch die Formel: $H_{22}C_{12}O_{11} + Ca_2O$ oder $CaH_{11}C_6O_6$ gegeben ist. Die Bariumverbindung der Formel: $BaH_{11}C_6O_6$ ist krystallinisch. Diese Verbindungen werden in wässriger Lösung durch Carbondioxyd zersetzt. — Wird eine Zuckerlösung gleichzeitig mit Bleiacetat und Ammoniak versetzt, so entsteht ein amorpher Niederschlag, der nach und nach krystallinisch wird; seine Zusammensetzung zeigt die Formel: $H_{18}C_{12}O_9 + 2\,Pb_2O + H_2O$ oder $Pb_4H_{20}C_{12}O_{12}$ oder $Pb_4H_{18}C_{12}O_{11} + H_2O$. Bei 160° entweicht daraus ein Mgt. Wasser; der Rückstand liefert mit Hydriumsulfür behandelt

wieder gewöhnlichen Zucker. Ausserdem giebt der Zucker noch mit vielen andern Oxüren lösliche Verbindungen; z. B. mit Kupferhydrat. Manche Oxüre werden dadurch, besonders bei Gegenwart von Laugen, reducirt, so das Silberoxür und Goldoxyd. — Wird die Kupfer-Zuckerlösung mit Kalilauge längere Zeit gekocht, so scheidet sich daraus Cuprooxür (Kupferoxydul) ab.

Versetzt man eine Zuckerlösung mit Natriumchlorür, so können durch Verdunsten zerfliessliche Krystalle der Formel $Na\,Cl + H_{22}C_{12}O_{11}$ erhalten werden, sie schmecken zugleich salzig und süss.

Aehnliche Verbindungen geht der Zucker mit andern Chlorüren ein. Der Zucker scheint in manchen Fällen die Rolle des Krystallwassers übernehmen zu können.

Der polarisirte Lichtstrahl wird durch eine Zuckerlösung nach rechts abgelenkt, und zwar ist die Ablenkung dem Zuckergehalte proportional. In Berührung mit Schwefelsäure, Salzsäure etc., besonders schnell in der Wärme, nimmt die Drehung nach rechts ab, wird endlich Null und geht dann in eine Drehung nach links über.

Wird eine Zuckerlösung längere Zeit gekocht, so wird der Zucker nach und nach vollständig in unkrystallisirbaren Zucker oder Glycose verwandelt, welcher den polarisirten Lichtstrahl nach links dreht. Dieselbe Umwandlung bewirken verdünnte Säuren, Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlorzink schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. — Durch Hydriumsulfat wird der Zucker vollständig zerstört, indem eine Art Verkohlung eintritt.

Wird der Zucker in gelinder Wärme mit Salpetersäure behandelt, so entsteht daraus die oben Seite 839 erwähnte Zuckersäure: $H_{22}C_{12}O_{11}$ u. $6O$ geb. $2H_2(H_8C_6O_8)$ u. H_2O. Beim Kochen mit Salpetersäure dagegen hinterbleibt nur Hydriumoxalat. — Wird der Zucker mit Kalk der trocknen Destillation unterworfen, so sind die wesentlichsten Zersetzungsproducte: Wasser, Carbondioxyd, Methylacetit und ein ölartiger Körper, welcher den Namen Metaceton $H_{10}C_6O$ führt. (Es liefert mit Oxydationsmitteln behandelt Hydriumacetat und -propionat.)

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig; wird aber die wässrige Lösung desselben mit Hefe versetzt, so geht er nach und nach in Traubenzucker (die nächst zu beschreibende Zuckerart) über, und diese spaltet sich dann in Alkohol und Carbondioxyd.

Traubenzucker: $H_{12}C_6O_6 + H_2O$ oder: $[C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO]$. Er ist ein Bestandtheil des Saftes vieler Früchte, s. B. der Trauben, Pflaumen, Kirschen, Feigen etc. und bildet einen wesentlichen Bestandtheil des Honigs. Ausserdem findet er sich, wenn auch in relativ geringer Menge, in vielen thierischen Flüssigkeiten. In bedeutender Menge tritt er bei einer eigenthümlichen Krankheit, der Zuckerharnruhr, im menschlichen Harne auf.

Der Traubenzucker kann aus allen übrigen Kohlenhydraten gewonnen werden, und bildet sich durch verschiedene Reactionen aus den sogenannten Glycosiden. —

Am zweckmässigsten erhält man den reinen Traubenzucker aus dem Honig. Dieser wird zuerst mit kaltem Weingeist behandelt, um daraus einen nicht krystallisirbaren Zucker auszuziehen, worauf der Rückstand in Wasser

gelöst mit Thierkohle entfärbt und durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht wird. — Fabrikmässig wird er aus Stärkemehl gewonnen. Dieses wird zunächst durch verdünnte Schwefelsäure in Zucker übergeführt, die Schwefelsäure durch Kreide entfernt, und die Lösung zur dicken Syrupsconsistenz eingedampft (Stärkesyrup). Der Syrup wird nach und nach krystallinisch. (Stärkezucker, Krümelzucker).

Krystallisirt nur selten in wohlausgebildeten Formen, meist in blumenkohlartigen Massen; in Wasser weniger leicht löslich als der Rohrzucker (1 Gwth. in 1⅙ Gwth. kaltem Wasser); die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Bei 100^0 schmelzen die Krystalle und verlieren ihr Krystallwasser; bei 140^0 geht der Rückstand unter fernerem Wasserverlust in Caramel über.

Der Traubenzucker verhält sich gegen Oxüre ähnlich wie der Rohrzucker; die Bariumverbindung enthält auf 4 Mgte. Zucker 3 Mgte. Bariumoxür: $4\,H_{12}C_6O_6 + 3\,Ba_2O$ und die Bleiverbindung auf 2 Mgte. Zucker 3 Mgte. Oxür: $2\,H_{12}C_6O_6 + 3\,Pb_2O$.

Aus einer mit Chlornatrium versetzten Lösung von Traubenzucker schiessen schöne Krystalle an, deren Zusammensetzung durch die Formel: $Na\,Cl + H_{12}C_6O_6 + H_2O$ gegeben sein möchte. Das Wasser entweicht schon im luftleeren Raum. —

Aus Kupfersalzen scheidet der Traubenzucker bei Gegenwart von Kalium- oder Natriumhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur Cuprooxür (Kupferoxydul), als einen anfangs gelbrothen und dann bald braunroth werdenden Niederschlag ab. Aus den Lösungen von Gold-, Silber-, Quecksilber- und Wismuthsalzen werden beim Kochen mit Traubenzucker und Kalilauge die Metalle abgeschieden.

In Berührung mit sogenannten Fermenten erleidet die Lösung des Traubenzuckers eine Reihe von Umänderungen. Bringt man in die schwach angesäuerte Lösung des Traubenzuckers gewisse, in Umänderung begriffene eiweissartige Stoffe, so spaltet sich derselbe gerade auf in Alkohol (Aethylhydrat) und Carbondioxyd: $H_{12}C_6O_6$ giebt $2\,C\,O_2$ u. $2\,H\,(H_5\,C_2)\,O$. (Geistige Gährung). In einer alkalischen Lösung des Traubenzuckers wird durch Fermente eine andere Umwandlung bewirkt, indem sich, wie Seite 820 schon erwähnt, Lactate bilden, die unter weiterer Gährung in Butyrate übergehen. —

Glycose (Fruchtzucker), findet sich in den Früchten und bildet den nicht krystallisirbaren Zucker des Honigs. Er besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie der Traubenzucker und geht nach und nach in diesen über. Die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. — In seinem übrigen Verhalten gleicht diese Zuckerart vollkommen dem Traubenzucker. —

Milchzucker: $H_{22}C_{12}O_{11} + H_2O$ oder: $[C_{12}H_{11}O_{11} + HO]$. Diese Zuckerart tritt nur im thierischen Organismus auf, und bildet hier einen wesentlichen Bestandtheil der Milch.

Er wird im Grossen dargestellt und zwar dadurch, dass die Molken (die nach Ausscheidung des Käsestoffs aus der Milch erhaltene Flüssigkeit) durch Concentration zur Krystallisation gebracht werden. —

Der Milchzucker krystallisirt in weissen vierseitigen Prismen, knirscht zwischen den Zähnen, ist schwach süss, und in 6 Gwthn. kaltem Wasser löslich. (In kochendem Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich). Der polarisirte Lichtstrahl wird dadurch nach rechts abgelenkt. Bis zu 130° erhitzt entweicht 1 Mgt. Wasser; bei stärkerm Erhitzen tritt Bräunung ein. Der unkrystallisirbare Rückstand führt den Namen Lactocaramel: $H_{10}C_6O_5$. Gegen die Oxüre verhält er sich wie die übrigen Zuckerarten. Kupfersalze werden durch alkalische Milchzuckerlösung schon in der Kälte reducirt.

Verdünnte Säuren verwandeln den Milchzucker in einen gährungsfähigen Zucker, der dem Traubenzucker sehr ähnlich ist. Er führt den Namen Lactose. Versetzt man daher eine säurehaltige Milchzuckerlösung mit Hefe, so tritt die geistige Gährung ein. (Die Baschkiren und Kalmucken bereiten aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk, Kumis genannt.) Mit Salpetersäure liefert er Schleimsäure und Oxalsäure. Durch sich veränderndes Caseïn, und faulende Stoffe überhaupt, tritt Milch- und Buttersäuregährung ein. (Hierauf beruht das Sauerwerden der Milch.) —

Der Milchzucker findet in der Pharmacie unter dem Namen *Saccharum lactis* häufig Anwendung.

Inosit: $H_{12}C_6O_6 + 2H_2O$. Dieser nicht gährungsfähige Zucker findet sich in der Flüssigkeit des Herzmuskels, der Lunge etc. und in den unreifen Bohnen. Er kann nicht in gährungsfähigen Zucker verwandelt werden.

Sorbit: $H_{12}C_6O_6$. Diese nicht gährungsfähige, den polarisirten Lichtstrahl nach links drehende Zuckerart findet sich in den Vogelbeeren.

Cellulose; Pflanzenzellstoff, Pflanzenfaser: $H_{10}C_6O_5$ oder: $[C_{12}H_{10}O_{10}]$. Dieser Stoff ist im Pflanzenreich ganz allgemein verbreitet, indem die Membranen der Pflanzenzellen fasst nur aus Cellulose bestehen. Gereinigte Baumwolle und Leinenfaser können als chemisch reine Cellulose betrachtet werden. Meistens sind in den Zellen verschiedene andere Stoffe abgelagert, die sogenannten incrustirenden Materien, oder sie sind von andern Stoffen durchdrungen. In dem Thierreich findet sich die Cellulose als Bestandtheil des Mantels der Tunicaten. — Am zweckmässigsten stellt man die Cellulose aus Leinwand, Baumwolle oder Hollundermark dar, indem man dieselben mit verschiedenen Agentien, Kalilauge, dann verdünnte Schwefelsäure, von den ihnen anhängenden Stoffen befreit.

Die Cellulose ist farblos, durchscheinend, in Wasser, Weingeist und Aether völlig unlöslich; ebenso sind verdünnte Säuren und Alkalien ohne Einwirkung. Wird aber die Cellulose anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so geht sie in Traubenzucker über. In Hydriumsulfat quillt sie anfangs nur auf; aber nach und nach tritt völlige Lösung ein. Aus dieser Lösung werden durch Zugabe von Wasser weisse Flocken abgeschieden, welche durch Iod intensiv blau gefärbt werden. Wird die Cellulose in schmelzendes Kaliumhydrat eingetragen, so entsteht Kaliumoxalat, wird sie mit Salpetersäure erhitzt, so hinterbleibt Hydriumoxalat. Bei der trocknen Destillation treten sehr verschiedene Zersetzungsproducte auf, und es hinterbleibt eine Kohle, welche noch nahezu dieselbe Form zeigt, wie die angewandte Cellulose.

Wird die Cellulose mit Salpetersäure oder noch besser mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte behandelt, so entsteht das sogenannte Pyroxylin (Schiessbaumwolle), eine Nitrogenverbindung, die dadurch entstanden ist, dass 3 Mgte. Nitrogendioxyd die Funktion von 3 Mgln. Hydrium übernommen haben; die Formel des Pyroxylins ist daher: $H_7(NO_2)_3C_6O_5$.

Um das Pyroxylin darzustellen, taucht man gereinigte Baumwolle in ein Gemenge von 1 Gwth. rauchender Salpetersäure und 2 Gwthn. concentrirter Schwefelsäure ein, lässt sie einige Minuten darin, wirft sie hierauf in viel Wasser, wäscht sie aufs Vollständigste aus und trocknet sie in einer 50^0 nicht übersteigenden Wärme. (Oder man bringt 1 Gwth. Baumwolle in das noch warme Gemisch von 2 Gwthn. Salpeter und 3 Gwthn. Schwefelsäure, und lässt sie mindestens 24 Stunden darin liegen, worauf wie oben verfahren wird).

Das Pyroxylin unterscheidet sich in seinem Aeussern in keiner Weise von der gewöhnlichen Baumwolle. Es ist wie diese in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether aber löslich, besonders das durch Behandeln von Baumwolle mit Salpeter und Schwefelsäure erhaltene. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt es als eine vollkommen durchsichtige glänzende Haut zurück. (Die ätherische Lösung des Pyroxylins findet unter dem Namen Collodium verschiedene Verwendung, so in der Photographie, als schützende Decke bei Verwundungen etc.) Durch reducirende Agentien, wie z. B. durch Essigsäure und Eisen wird es wieder in gewöhnliche Cellulose (Baumwolle) übergeführt. Das Pyroxylin ist in hohem Grade explosiv. Durch Schlag, oder in höherer Temperatur verpufft es ohne Kohle zu hinterlassen. Man hat die Schiessbaumwolle vor mehreren Jahren vielfach statt des Pulvers angewandt und ist in neuester Zeit wieder darauf zurückgekommen. Zum Sprengen von Felsen ist sie sehr geeignet. —

Amylum: $H_{10}C_6O_5$, Stärkmehl, Stärke: $[C_{12}H_{10}O_{10}]$. Es findet sich in den Zellen der Pflanzen in mikroskopischen rundlichen Körnern von verschiedener Gestalt, die dem blossen Auge als ein weisses Pulver erscheinen. Die einzelnen Körnchen bestehen aus concentrischen Schichten.

Es ist in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. In Wasser von 72^0 quillt es auf und verwandelt sich in eine klebrige Masse (Kleister); eine eigentliche Lösung findet jedoch nur durch längeres Kochen und unter Veränderung des Amylums statt. Mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme behandelt geht es zuerst in Dextrin (siehe weiter unten) und dann in Traubenzucker über. (Hierauf beruht eine Methode zur Darstellung dieses Zuckers im Grossen). Von Salpetersäure wird es in der Kälte gelöst. Wird diese Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein amorphes explosives Pulver: Xyloïdin ab. Beim Erhitzen mit Salpetersäure hinterbleibt Hydriumoxalat. Durch Iod wird das Amylum intensiv blau gefärbt, so dass durch Iod die kleinsten Mengen von Amylum, so wie durch dieses die kleinsten Mengen von Iod nachgewiesen werden können. Durch Brom wird das Amylum feuergelb gefärbt. Wird das Amylum auf 160 bis 200^0 vorsichtig erhitzt, so geht es in

Dextrin über, in höherer Temperatur liefert es ungefähr dieselben Zersetzungsproducte wie der Zucker.

Durch gewisse Fermente wird das Amylum bei Gegenwart von Wasser in Dextrin und Traubenzucker übergeführt. Besonders ausgezeichnet ist in dieser Beziehung die Diastase, ein nitrogenhaltiger Stoff, welcher sich im keimenden Getreide bildet. Aehnlich wirken einige thierische Flüssigkeiten. —

Man erhält das Amylum aus den amylumhaltigen Pflanzentheilen durch Zerreiben der Zellen und Auswaschen auf feinen Sieben so lange als das Wasser noch milchig abfliesst. Aus diesem setzt sich das Stärkemehl als weisser Bodensatz ab.

Ausser zur Darstellung von Zucker zur Bier- und Branntweinbereitung findet das Amylum als Verdickungsmittel für Farben, und bei der Appretur von Zeugen, als Kleister etc. in der Technik vielfache Anwendung.

Inulin. Dieses dem Amylum sehr ähnliche Kohlenhydrat findet sich in mehreren Wurzeln, in besonders grosser Menge in den Wurzeln der Georginen.

Lichnin oder Moosstärke; findet sich in einigen Flechten, besonders in dem isländischen Moos. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem löslich, scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten als Gallerte ab.

Glykogen; diesen Namen hat ein in dem Safte der Leber in Lösung vorkommendes Kohlenhydrat erhalten. Es geht sehr leicht in Traubenzucker über.

Gummi: $H_{10}\ C_6\ O_5$ oder: $[C_{12}\ H_{10}\ O_{10}]$; gewöhnlich arabisches Gummi genannt. Es findet sich im Safte vieler Pflanzen. Das im Handel vorkommende Gummi stammt von mehreren in Arabien, Aegypten und am Senegal vorkommenden Acacienarten, aus welchen es freiwillig ausfliesst. Es bildet farblose oder gelbliche, durchsichtige oder durchscheinende glasartig glänzende amorphe Massen. In kaltem Wasser löslich, die Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab; beim Eintrocknen der Lösung hinterbleibt es wieder als durchsichtige glasartige Masse. In Alkohol ist es unlöslich, und wird dadurch auch aus der wässrigen Lösung ausgefällt.

Durch verdünnte Säuren kann es in Traubenzucker übergeführt werden.

Das arabische Gummi findet wegen der klebrigen Beschaffenheit seiner concentrirten Lösung als Bindemittel allbekannte Anwendungen.

Dextrin; Stärkegummi: $H_{10}\ C_6\ O_5$ oder: $[C_{12}\ H_{10}\ O_{10}]$. Wird aus Amylum erhalten, wenn dieses bis auf 210° erwärmt wird. Auch durch Einwirkung von Diastase (Malz) wird das Amylum in Dextrin übergeführt. (Es ist ein nie fehlender Bestandtheil des Biers.) Das Dextrin ist dem Gummi sehr ähnlich, unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass es den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt. (Ableitung des Namens.) Durch Diastase und verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker übergeführt. — Es wird fabrikmässig dargestellt und findet dieselbe Verwendung wie das Gummi.

Bassorin. Dieses Kohlenhydrat ist der Hauptbestandtheil des Gummi-Traganth, welches gewöhnlich in durchscheinenden gelblichen, bandförmig gewundenen Stücken in den Handel kommt. Es wird im Orient aus mehreren Astragalusarten gewonnen. — Es ist in Wasser nicht löslich, sondern

quillt mit demselben nur zu einer schleimigen Flüssigkeit auf. Diesem ganz ähnlich ist das Kirschgummi.

Pflanzenschleim. Es ist diess ein im Pflanzenreich sehr verbreiteter Stoff, der in Wasser nur aufquillt und mit kochendem Wasser eine dicklich schleimige Flüssigkeit bildet. Besonders reich an diesem Stoffe sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln. (Flohsamen, Leinsamen, Quittenkerne etc.) Der Pflanzenschleim scheint, wie das Gummi zusammengesetzt zu sein. Findet in der Pharmacie Anwendung.

Pectinstoffe. Unter diesem Namen begreift man mehrere Stoffe, welche im Pflanzenreich sehr verbreitet sind und namentlich in den fleischigen Wurzeln und Früchten vorkommen. Ihre Zusammensetzung ist nur höchst unvollkommen bekannt.

In den Pflanzen soll ein an sich in Wasser unlöslicher Stoff vorkommen, der in Berührung mit Wasser durch ein Ferment in Lösung gebracht werde. Die auf diese Weise entstandenen Stoffe werden Pectinstoffe genannt. Sie sind farblos und bilden mit Wasser Gallerten. —

Dass mehrere Pflanzensäfte beim Einkochen mit Zucker ein Gelée bilden, ist wahrscheinlich durch die Gegenwart der Pectinstoffe bedingt.

L. Mannit und diesem ähnliche Körper.

Diese Verbindungen schliessen sich an die Zuckerarten an. Sie sind jedoch keine Kohlenhydrate, sondern enthalten mehr Hydrium als zur Wasserbildung nothwendig wäre. Der Mannit zeigt in seinem Verhalten sehr viel Analogien mit dem Lipylhydrat (Glycerin).

Mannit: $H_{14}C_6O_6$ oder: $[C_{12}H_{14}O_{12}]$. Er ist ein im Pflanzenreich ziemlich verbreiteter Stoff, in reichlichster Menge findet er sich in der Manna, dem eingetrockneten Safte der Mannaesche *(Fraxinus ornus)*, der durch Einschnitte in die Rinde dieser Bäume gewonnen wird. Um den reinen Mannit aus der Manna auszuziehen, wird letztere mit kochendem Alkohol behandelt, aus welchen dann beim Erkalten der Mannit auskrystallisirt. (Bei der schleimigen Gährung, sowie bei der Milchsäuregährung des Zuckers, bilden sich stets kleine Mengen von Mannit.)

Der Mannit bildet gewöhnlich seidenglänzende Nadeln, zuweilen aber auch grosse Krystalle. In Wasser und kochendem Alkohol leicht löslich; die Lösung besitzt einen süssen Geschmack.

Unter gewissen Umständen kann aus dem Mannit gährungsfähiger Zucker erhalten werden. Wird er mit Käse und Kreide in Gährung versetzt, so tritt Alkohol, Calciumlactat, Hydrium- und Carbondioxyd auf. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht liefert er Hydriumoxalat und sogenannte Zuckersäure. — Ausserdem verhält sich der Mannit gegen Hydriumsalze ähnlich wie das Lipylhydrat.

Der Mannit findet zuweilen in der Medicin Anwendung.

Quercit: $H_{12}C_6O_5$: findet sich in den Eicheln, ist dem Mannit sehr ähnlich.

Pinit: $H_{12}C_6O_5$; findet sich in einer auf Australien vorkommenden Pinusart.

M. Glycoside.

Unter dem Namen Glycosid versteht man solche Stoffe, welche durch Behandeln mit verdünnten Säuren oder Alkalien, wie durch die Einwirkung gewisser Fermente gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser Zucker und verschiedene zum Theil sehr interessante neue Stoffe liefern. Diese Verbindungen sind sehr zahlreich. Es können hier nur die wichtigsten und interessantesten kurze Erwähnung finden.

Salicin: $H_{18}C_{13}O_7$; es findet sich hauptsächlich in der Rinde der meisten Weiden und einiger Pappeln. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser und Alkohol dagegen leicht löslich und hat einen bitteren Geschmack.

Unter Einwirkung eines in den Mandeln vorkommenden Ferments, sowie durch Speichel, liefert es Traubenzucker und Saligenin:

$$\underset{\text{Salicin}}{H_{18}C_{13}O_7} \text{ u. } H_2O \quad \text{geb.} \quad \underset{\text{Traubenzucker}}{H_{12}C_6O_6} \quad \text{u.} \quad \underset{\text{Saligenin.}}{H_8C_7O_2}$$

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Traubenzucker und Saliretin:

$$\underset{\text{Salicin}}{H_{18}C_{13}O_7} \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Zucker}}{H_{12}C_6O_6} \quad \text{u.} \quad \underset{\text{Saliretin.}}{H_6C_7O}$$

Mit schmelzendem Kaliumhydrat liefert das Salicin unter Entwicklung von Hydrium Kaliumoxalat und Kaliumsalicylat. Bei der Destillation mit gebranntem Kalk entsteht Phenylhydrat und Hydriumsalicylit. Bei der Behandlung mit Kaliumchromat und Schwefelsäure liefert es Carbondioxyd, Hydriumformiat und -salicylit.

Saligenin: $H_8C_7O_2$; glänzende rhombische Krystallblättchen, welche beim Erhitzen auf 100° Hydriumsalicylit und Saliretin liefern. Unter oxydirenden Einflüssen geht es in Hydriumsalicylit und -salicylat über. — Saliretin: H_6C_7O; ist harzähnlich und wird leicht gelb, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich.

Populin: $H_{22}C_{20}O_8 + 2\,H_2O$; findet sich neben Salicin in der Rinde und den Blättern verschiedener Pappeln, besonders in *Populus tremula*; es ist ein weisses aus feinen Nadeln bestehendes Pulver, in Wasser schwer löslich, in Alkohol dagegen leicht löslich. Besitzt einen süssen, kratzenden Geschmack. Mit Barytwasser gekocht liefert es Bariumbenzoat und Salicin:

$$H_{22}C_{20}O_8 \text{ u. } Ba\,H,\,O \text{ geb. } Ba\,(H_5C_7)\,O_2 \text{ u. } H_{18}O_{13}O_7.$$

Mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Hydriumbenzoat, Saliretin und Traubenzucker.

Phlorrhizin: $H_{24}C_{21}O_{10} + 2\,H_2O$ oder $[C_{21}H_{12}O_{10} + 2\,H\,O]$; findet sich in der Wurzelrinde der Aepfel-, Kirsch- und anderer Obstbäume; ist in

kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Traubenzucker und Phlorrhetin:

$$\underset{\text{Phlorrhizin}}{H_{24}C_{21}O_{10}} \text{ u. } H_2O \text{ geb. } \underset{\text{Zucker}}{H_{12}C_6O_6} \text{ u. } \underset{\text{Phlorrhetin.}}{H_{14}C_{15}O_5}$$

Phlorrhetin: $H_{14}C_{15}O_5$; weisse krystallinische Blättchen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Quercitrin: $H_{36}C_{36}O_{20} + H_2O$ oder: $[C_{36}H_{18}O_{20} + HO]$; wird aus der Rinde von *Quercus tinctoria* gewonnen; findet sich unter anderem auch in den chinesischen Gelbbeeren. Es krystallisirt in kleinen gelben Krystallen; in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Traubenzucker und

Quercetin: $H_{36}C_{36}O_{20}$ u. $2H_2O$ geb. $2H_{12}C_6O_6$ u. $2H_8C_{12}O_5$.

Das Quercetin krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln.

Aesculin: $H_{24}C_{21}O_{13}$ oder $[C_{21}H_{12}O_{13}]$; findet sich in der Rinde der Rosskastanie; farblose, in kochendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Die wässrige Lösung ist durch starke Fluorescenz ausgezeichnet. Mit verdünnten Säuren, sowie durch Fermente liefert es Traubenzucker und Aesculetin:

$$H_{24}C_{21}O_{13} \text{ u. } 3H_2O \text{ geb. } 2H_{12}C_6O_6 \text{ u. } H_6C_9O_4.$$

Das Aesculetin bildet farblose, in kochendem Wasser und Alkohol lösliche Krystallblättchen. Die Lösungen fluoresciren.

Amygdalin: $H_{27}C_{20}NO_{11} + 3H_2O$ oder: $[C_{40}H_{27}NO_{22} + 6HO]$; findet sich ausser in den bittern Mandeln in den Blättern und Beeren von *Prunus Laurocerasus*, in der Rinde und den Fruchtkernen von *Prunus Padus*, in den Blättern von *Sorbus aucuparia*, in den Kernen der Kirschen, Aprikosen, Pfirsichen und vielen andern Pomaceen und Amygdaleen. — Es wird durch Ausziehen der durch Pressen vom fetten Oel befreiten bittern Mandeln mit Alkohol gewonnen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen. Sie sind geruchlos, von schwach bitterem Geschmack. In kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich.

Mit einem in den süssen und bittern Mandeln vorkommenden, als Ferment wirkenden Stoff, Emulsin genannt, in Berührung, liefert es bei Gegenwart von Wasser Bittermandelöl (Hydriumbenzoit), Blausäure und Traubenzucker:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{H_{27}C_{20}NO_{11}} \text{ u. } 2H_2O \text{ geb. } \underset{\text{Bittermandelöl}}{H(H_5C_7)O} \text{ u. } H(CN) \text{ u. } \underset{\text{Zucker.}}{2H_{12}C_6O_6}$$

Werden die zerkleinerten und ausgepressten Mandeln mit Wasser sogleich erwärmt, so erhält man bei der Destillation nur sehr wenig Bittermandelöl, da durch das Erwärmen das Emulsin verändert wird, also obige Umwandlung nicht vollständig vor sich gehen kann. — Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure werden aus dem Amygdalin dieselben Producte erhalten.

Wird das Amygdalin mit Kalilauge gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und im Rückstand befindet sich Kaliumamygdalat: $K, H_{25}C_{20}O_{12}$.

Von den übrigen nur unvollkommen gekannten Glycosiden können bloss folgende Erwähnung finden:

Solanin; findet sich in mehreren Solaneen und in den Kartoffelkeimen. Farblose Nadeln, von bitterem, kratzenden Geschmack. Sehr giftig.

Glycyrrhizin: $H_{36}C_{24}O_9$(?); findet sich in der Süssholzwurzel: *Glycyrrhiza glabra;* gelbe amorphe Masse; in kaltem Wasser wenig, in heissem und Alkohol leicht löslich; es schmeckt süss. Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt liefert es Traubenzucker und einen in Wasser unlöslichen harzartigen Körper Glycyrrhetin: $H_{24}C_{18}O_3$.

Chitin: $H_{15}C_9NO_6$; bildet das Skelett und den Panzer der Gliederthiere. Am zweckmässigsten stellt man das Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer dar, indem man dieselben nach einander mit Wasser, Alkohol, Aether und Kalilauge behandelt. — Es ist weiss und amorph; besitzt in der Regel die Form des Organs, aus welchem es dargestellt ist. Beim längern Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Ammoniumsulfat und Traubenzucker.

Bitterstoffe. Diese hier in eine Gruppe zusammengestellten Stoffe stehen nur in ihrer Wirkung auf das Geschmacksorgan in einigem Zusammenhang. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch diese Stoffe zu den Glycosiden zu rechnen sind.

Aloïn: $H_{36}C_{34}O_{14} + H_2O$; ist der arzneilich wirksame Bestandtheil der Aloë, des eingedickten Saftes mehrerer Aloëarten. Sternförmig gruppirte Nadeln, in kochendem Wasser und Alkohol löslich, von anfangs süsslichem dann bittern Geschmack. Es ist als Aloëextract ein geschätztes Arzneimittel.

Anthiarin: $H_{20}C_{14}O_5$; ist der wirksame Bestandtheil des Upasgiftes; krystallisirt in Blättchen und wirkt in Wunden gebracht tödtlich.

Pikrotoxin: $H_{12}C_{10}O_4$; findet sich in den Kockelskörnern, den Früchten von *Menispermum Cocculus* und wird daraus durch kochenden Alkohol ausgezogen. Es krystallisirt in glänzenden Blättchen, die einen sehr intensiv bittern Geschmack besitzen; in heissem Wasser und Alkohol löslich. Es ist höchst giftig, und wirkt schon in sehr kleinen Dosen Schwindel erregend.

Santonin: $H_{18}C_{15}O_3$; findet sich im Wurmsamen, den Blumenköpfen von *Artemisia santonica;* in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich; krystallisirt in perlmutterglänzenden Prismen und schmeckt schwach bitter. Es ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens.

Cantharidin: $H_6 C_5 O_2$. Obgleich kein Bitterstoff, so möchte sich doch die aus mehreren Insecten der Gattung Lytta, besonders den spanischen Fliegen oder Chanthariden ausziehbare Verbindung am besten hier anreihen. — Um das Cantharidin darzustellen, zieht man die zerstossenen Canthariden mit Alkohol oder Aether aus, welche das Cantharidin aufnehmen. — Aus der so erhaltenen Lösung krystallisirt es in farblosen Tafeln, die bei 210^0 schmelzen und in Nadeln sublimiren. — In Wasser und kaltem Weingeist unlöslich. Innerlich wirkt es als heftiges Gift; auf die Haut gebracht zieht es Blasen. Hierauf beruht die Wirkung des Cantharidenpflasters als blasenziehendes Mittel. —

Gerbstoffe. Diese Unterabtheilung der Glycoside ist im Pflanzenreich

ungemein verbreitet. Sie sind durch einen herben, zusammenziehenden Geschmack ausgezeichnet und geben mit Leimlösungen unlösliche Verbindungen. Aehnliche Verbindungen geben sie mit der thierischen Haut (und den leimgebenden Geweben überhaupt). Ferridsalze werden dadurch schwarz oder grün gefärbt. Sie verhalten sich in mancher Beziehung wie Hydriumsalze. Die wichtigsten dieser Stoffe sind:

Galläpfelgerbstoff, Tannin, Galläpfelgerbsäure: $H_{22}C_{27}O_{17}$ oder: [$C_{54}H_{22}O_{34}$]; findet sich in besonders reichlicher Menge sowohl in den gewöhnlichen als chinesischen Galläpfeln und im Sumach. — Der Gerbstoff wird aus den gepulverten Galläpfeln durch wasserhaltigen Aether in einem sogenannten Verdrängungsapparat ausgezogen. Es bilden sich dabei zwei Schichten, wovon die untere eine concentrirte Lösung von Gerbstoff in ätherhaltigem Wasser ist. Aus dieser wird durch Verdunsten der reine Gerbstoff gewonnen. — Der Galläpfelgerbstoff ist gelblich, amorph, zerreiblich, schmeckt zusammenziehend. In Wasser, Alkohol und Aether löslich. — Mit Ferridsalzen giebt die Lösung des Galläpfelgerbstoffs einen schwarzblauen Niederschlag (gerbsaures Eisenoxyd, Ferridtannat) und in beträchtlicher Verdünnung des Eisensalzes noch eine violette Färbung. (Dintenbereitung.) Mit fast allen Alkaloïden, den eiweissartigen Stoffen und dem Leim giebt er unlösliche Verbindungen. Hängt man in eine Lösung des Gerbstoffs ein hinlänglich grosses Stück Blase oder Haut, so wird der Gerbstoff davon gänzlich aufgenommen. (Die Haut oder Blase wird gegerbt.) Wird der Gerbstoff bis auf 210° erhitzt, so treten verschiedene flüchtige Zersetzungsproducte auf, darunter Carbondioxyd und sogenannte Pyrogallussäure, zurück bleibt ein Stoff, welcher den Namen Melangallussäure erhalten hat. — Die wässrige Lösung des Gerbstoffs bleibt bei Luftabschluss unverändert. An der Luft schimmelt die Lösung bald, es bildet sich unter Aufnahme von Oxygen, Carbondioxyd, und in der Lösung tritt neben Zucker ein neuer Stoff, die sogenannte Gallussäure (Hydriumgallat) auf. — Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefert der Gerbstoff Gallussäure und Zucker:

$$H_{22}C_{27}O_{17} \text{ u. } 4H_2O \text{ geb. } 3\,(H, H_5C_7O_5) \text{ u. } H_{12}C_6O_6.$$

Derivate des Galläpfelgerbstoffs.

Hydriumgallat: $H(H_5C_7O_5) + H_2O$; Gallussäure: [$C_{14}H_6O_{10} + 2\,HO$]. Setzt man mit Wasser angefeuchtete gepulverte Galläpfel bei einer Temperatur von 20 bis 30° der Einwirkung der Luft aus, so geht der Gerbstoff allmälig in dieses Salz über. Aus dem nach dem Abgiessen der braunen Flüssigkeit erhaltenen Rückstand erhält man die Gallussäure durch Auskochen mit Wasser. — Farblose seidenglänzende Krystalle, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht löslich; die Lösung schmeckt schwach sauer, zusammenziehend herbe. Mit Leimlösung giebt es keine unlösliche Verbindung: mit Ferridsalzen entsteht eine tiefblaue Färbung. Bis zu 215° erhitzt, spaltet es sich vollständig in Carbondioxyd und Hydriumpyrogallat, welches in geeigneten Apparaten als Sublimat erhalten werden kann: $H\,(H_5C_7O_5)$ giebt $C\,O_2$ u. $H\,(H_5C_6O_3)$.

Die Gallate (gallussauren Salze) sind im Allgemeinen sehr wenig beständig, besonders in Gegenwart von löslichen Oxüren; so entzieht z. B. das Kaliumgallat in wässriger Lösung bei Gegenwart von Kaliumhydrat der Luft rasch das Oxygen und die Lösung färbt sich unter Bildung von Huminsäure nach einander gelb, grün, blau, roth und braun. Gold und Silbersalze werden durch das Hydriumgallat reducirt. (Auf dieser Eigenschaft beruht die wichtige Anwendung der Gallussäure in der Photographie.)

Hydriumpyrogallat: H $(H_5C_6O_3)$; Pyrogallussäure: $[C_{12}H_6O_6]$. Diese Verbindung entsteht, wie schon erwähnt, bei der trocknen Destillation des Hydriumgallats, und wird neben andern Producten auch beim Erhitzen des Gerbstoffs als Sublimat erhalten. — Bitter schmeckende, perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 115° und sublimirt ungefähr bei 210°; in Wasser Alkohol und Aether leicht löslich. In Gegenwart von Alkalien absorbirt die wässrige Lösung das Oxygen mit der grössten Begierde, wobei die Lösung eine braunschwarze Färbung annimmt. (Wegen dieser Eigenschaft findet die Pyrogallussäure in der Gasanalyse Anwendung.) Mit Ferrosalzen giebt es eine schwarzbraune Färbung. Gold- und Silbersalze werden durch die Pyrogallussäure energisch reducirt. Sie findet daher, wie die Gallussäure, in der Photographie Verwendung.

Moringerbstoff: $H_8C_9O_6$ oder: $[H_{22}C_{30}O_{17}]$. Dieser Gerbstoff findet sich im Gelbholz: *Morus tinctoria*. Man erhält ihn durch Auskochen der innern Theile des Holzes mit Wasser, aus welchem er sich beim Erkalten als hellgelbes krystallinisches Pulver ausscheidet. Es schmeckt süsslich zusammenziehend, ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Mit den Lösungen von Ferrosalzen giebt der Moringerbstoff einen grünschwarzen Niederschlag. —

Chinagerbstoff; findet sich in den Chinarinden in Verbindung mit Alkaloïden. Die Lösung fällt Leimlösung und färbt Ferridsalze grün.

Kaffeegerbstoff; findet sich in den Kaffeebohnen, Leimlösung wird nicht dadurch gefällt; Ferridsalze werden grün gefärbt.

Kinogerbstoff und Catechugerbstoff; sind in dem Kino und Catechu enthalten. Ihre Lösung giebt mit Leim eine unlösliche Verbindung und färbt Ferridsalze grün.

Der Galläpfel-, Kino- und Catechugerbstoff findet zum Gerben des Leders eine ausgedehnte Anwendung (Lohgerberei).

Die zu gerbenden Häute werden zuerst durch einen angehenden Fäulnissprocess aufgelockert, dann mit den gerbstoffhaltigen Materialien (zerkleinerte Eichenrinde etc. Lohe) und Wasser, in Gruben längere Zeit in Berührung gelassen, wobei durch die Aufnahme des Gerbstoffs die Haut in Leder übergeht. Ausserdem finden die Gerbstoffe in der Färberei, sowie bei der Dintenbereitung vielfache Anwendung.

N. Chromogene und Farbstoffe.

Unter dieser Gruppe begreift man eine Anzahl von Stoffen, die entweder an sich durch eine bestimmte Farbe charakterisirt sind, oder durch Veränderung

charakteristisch gefärbte Derivate liefern. Uebrigens stehen sie in keinem weitern Zusammenhang unter einander.

Farbstoffe des Krapps. Die frische Wurzel der Krapppflanze: *Rubia tinctorum*, enthält einen Stoff, welcher durch ein in der Wurzel zugleich vorkommendes Ferment Traubenzucker und verschiedene Farbstoffe liefert. Diese Umänderung geht schon beim Aufbewahren der Wurzel nach und nach vor sich. Der ursprünglich in der Wurzel vorkommende Stoff wird Rubian oder Ruberythrinsäure: $H_{18}C_{16}O_9$ (?) genannt. Diese aus der Wurzel auf Umwegen zu erhaltende Verbindung krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in seidenglänzenden gelben Prismen. In kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslich.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure liefert es Zucker und einen neuen Stoff: Alizarin: $H_{18}C_{16}O_9 = H_{12}C_6O_6 + H_6C_{10}O_3$. Dieselbe Umwandlung des Rubians bewirkt das in den Krappwurzeln enthaltene Ferment. (Das Rubian gehört also zu den Glycosiden.)

Alizarin: $H_6C_{10}O_3 + 2H_2O$; es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in bräunlichgelben Prismen, die bei 100°, unter Verlust von 2 Mgtn. Wasser roth werden und hierauf in orangerothen Nadeln sublimiren; in kaltem Wasser kaum löslich, dagegen lösen sie sich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether mit gelber Färbung. Mit Alkalien giebt das Alizarin eine im durchfallenden Licht purpurfarbige, im reflectirten Licht blauviolette Lösung. Gegen Alaunlösung verhält es sich indifferent. Calcium- und Bariumhydrat fällen aus der alkoholischen Lösung blaue Pulver. Auch mit andern Metalloxüren können Verbindungen erhalten werden. Wird die alkalische Alizarinlösung mit Alaunlösung versetzt, so entsteht ein schönrother Niederschlag (Krapplack). Ebenso wird mit Thonerde gebeiztes Zeug durch Alizarin tief roth gefärbt; mit Eisenoxyd gebeiztes wird violett. Das Türkischroth wird auf der mit Alaun und Oel präparirten Baumwolle durch Alizarin hervorgebracht.

Purpurin: $H_{12}C_{18}O_6 + H_2O$. Dieser Stoff findet sich in allen Krappwurzeln neben dem Alizarin. Lässt man auf mit Wasser angerührtem Krapp bei Luftzutritt Hefe einwirken, so verschwindet das Alizarin, während dafür Purpurin auftritt. Es krystallisirt in orangefarbenen Nadeln, welche bei 100° unter Wasserverlust roth werden und in höherer Temperatur sublimiren. Es löst sich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether mit rother Farbe. Die alkalische Lösung zeigt eine johannisbeerrothe Farbe; mit Kalk und Baryt giebt es purpurrothe Niederschläge. Mit kochender Alaunlösung giebt es eine rothe Lösung und scheidet sich beim Erkalten wieder theilweise daraus ab. Die alkalische Lösung giebt mit Alaun einen rothen Niederschlag; gegen gebeizte Zeuge verhält es sich wie Alizarin.

Der Krapp findet in der Färberei ausgedehnte und wichtige Anwendung.

Durch Behandeln des Krapps mit concentrirter Schwefelsäure wird das Rubian in Alizarin übergeführt. Der so behandelte Krapp führt im Handel den Namen Garancine.

Farbstoff des Campeche- oder Blauholz. In dem von einem Baume Mexico's: *Haematoxylon campechianum* abstammenden Holz, welches

als Farbmaterial von ausgedehnter Anwendung ist, findet sich ein Stoff, welcher

Haematoxylin: $H_{14}\,C_{16}\,O_6 + 3\,H_2\,O$ genannt wurde. Um den Stoff darzustellen, wird das Holz mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether behandelt, aus welchem das Haematoxylin in kleinen Säulchen auskrystallisirt. Es schmeckt süss, in kaltem Wasser kaum löslich, in heissem Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. — Die reine wässrige Lösung ist an der Luft unveränderlich, bei der Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak aber färbt sie sich roth; ebenso verhält sich eine alkalische Lösung des Haematoxylins; aus diesen Lösungen kann ein rother Farbstoff

Haemateïn: $H_{12}\,C_{16}\,O_6$ erhalten werden. Man erhält es, wenn man die ammoniakalische Lösung des Haematoxylins längere Zeit der Luft aussetzt, und hierauf mit Essigsäure versetzt. Das Haemateïn scheidet sich als rothbraune amorphe Masse aus. — Das Haemateïn-Ammoniak kann in kleinen Krystallen erhalten werden. Die Lösung giebt mit verschiedenen Salzen blaue oder violette Niederschläge (Lacke).

Ein ganz ähnlicher Farbstoff kann aus dem Fernambukholz von *Caesalpinia brasiliensis*, welches als rothes Farbmaterial vielfach Anwendung findet und auch zur Bereitung der rothen Dinte benützt wird, erhalten werden.

Farbstoffe des Safflors. In den Blüthen des Safflors: *Carthamus tinctorius* findet sich ein gelber und rother Farbstoff. Der gelbe Farbstoff, das Safflorgelb, lässt sich durch Wasser ausziehen und ist von keinem weitern Interesse. Behandelt man den so erschöpften Safflor mit einer Lösung von Soda, so nimmt diese einen rothen Farbstoff auf, welcher mit Essigsäure ausgefällt werden kann. Er führt den Namen

Carthamin: $H_{16}\,C_{14}\,O_2$. Ganz rein erhält man dasselbe, wenn man in die alkalische Lösung reine Baumwolle bringt und dann Essigsäure zusetzt. Das Carthamin vereinigt sich mit der Baumwollenfasser, diese wird gut ausgewaschen, abermals mit Sodalösung behandelt, welche das Carthamin wieder aufnimmt. Aus dieser Lösung wird nun das Carthamin von Neuem mit Essigsäure gefällt. Nach dem Trocknen stellt das Carthamin schöne metallischglänzende, in dünnen Schichten purpurrothe Krusten dar. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Die ammoniakalische Lösung ist prächtig roth gefärbt.

Es dient zum Rosenrothfärben von Seide und Baumwolle, besonders der künstlichen Blumen. Es ist jedoch nicht haltbar.

Von den übrigen rothen Farbstoffen mag noch erwähnt sein:

das Drachenblut, von *Calamus Draco* abstammend; ein braunrothes Harz, und die Alkanna, ein in der Wurzelrinde von *Anchusa tinctoria* enthaltener in Aether und Alkohol löslicher Farbstoff. Er ist sehr wenig beständig. Findet zum Färben von Tincturen und Oelen Anwendung.

Gelbholz. In diesem findet sich der weiter oben schon erwähnte Moringerbstoff. Mit Alaun gebeizte Zeuge werden durch Gelbholz schön gelb gefärbt.

Ebenso findet das Seite 855 beschriebene Quercitrin in der Färberei zur Erzeugung von gelben Farben Anwendung.

Curcuma. In den Wurzeln von *Curcuma longa* und *Curcuma rotunda* ist ein in Alkohol und Aether löslicher gelber Farbstoff enthalten. Dieser Farbstoff wird durch die Hydrate der elektropositiven Metalle von Kalium bis Magnium gebräunt. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung des mit Curcuma gefärbten Papiers als Reagens. Der Farbstoff wird auch in der Färberei gebraucht. Er ist jedoch nicht haltbar.

Indigo. Dieses wichtige Farbenmaterial kommt nicht fertig gebildet in der Natur vor, sondern wird künstlich aus verschiedenen Arten der Gattung *Indigofera* bereitet. Der aus dem Indigo abstammende blaue Farbstoff lässt sich auch noch aus manchen andern Pflanzen, z. B. dem Waid: *Isatis tinctoria* etc. gewinnen. — Zur Gewinnung bringt man die Indigo liefernden Pflanzentheile in einen Behälter mit Wasser. Es tritt bald eine Gährung ein, nach deren Beendigung man die Flüssigkeit in flache Gefässe füllt, und sie darin durch Bewegen mit der Luft möglichst in Berührung bringt. Erst hiebei entsteht das Indigblau, welches sich als Niederschlag abscheidet. — Der auf diese Weise gewonnene, im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge verschiedener Substanzen. Durch Essigsäure wird ihm der Indigleim entzogen, darauf nimmt Kalilauge noch einen braunen Stoff, Indigbraun auf, und durch nun folgende Behandlung mit kochendem Alkohol wird noch ein rother Farbstoff, das Indigroth ausgezogen.

Indigblau: H_5C_8NO. Die nach dem obigen Verfahren zurückbleibende Hauptmasse des Indigos besteht im Wesentlichen aus Indigblau. Man erhält diess auf verschiedene Weise in ganz reinem Zustand.

Erhitzt man zerstossenen Indigo in einer flachen Schale, so bildet sich auf der Oberfläche des Pulvers ein Netzwerk von Krystallen, welche aus reinem Indigoblau bestehen. — Zweckmässiger, aber nicht krystallisirt, erhält man das Indigblau, wenn man gepulverten Indigo mit Traubenzucker und Natronlauge in verschlossenen Flaschen längere Zeit stehen lässt. Der Traubenzucker nimmt unter diesen Umständen Oxygen aus dem Wasser auf und das Hydrium desselben vereinigt sich mit den Indigblau zu einem in der alkalischen Flüssigkeit mit gelber Farbe löslichen neuen Stoff, dem Indigweiss: H_6C_8NO. Giesst man diese Lösung klar ab und bringt sie mit der Luft in Berührung, so geht das Indigweiss unter Wasserbildung wieder in Indigblau über, welches sich als unlösliches Pulver ausscheidet. — In ähnlicher Weise erhält man das Indigblau, wenn man Indigo mit Kalkmilch und Ferrosulfat (Eisenvitriol) in verschlossenen Gefässen zusammenbringt. Das sich ausscheidende Ferrohydrat wirkt hier wie im vorigen Fall der Traubenzucker. Es oxydirt sich auf Kosten des Oxygen des Wassers zu Ferridhydrat, während sich das freiwerdende Hydrium mit dem Indigblau zu Indigweiss vereinigt. Das Indigweiss giebt mit dem Kalkhydrat eine lösliche Verbindung, aus welcher sich bei Luftzutritt wieder reines Indigblau ausscheidet. (Um die Ausscheidung zu beschleunigen und Beimengungen von Calciumcarbonat zu verhindern, giesst man die Lösung in verdünnte Salzsäure.) — Das Indigblau sublimirt in me-

tallisch glänzenden, dunkelblauen langen Krystallblättchen; auf nassem Wege dargestellt ist es ein dunkelblaues Pulver, welches durch Reiben einen metallisch kupferglänzenden Strich annimmt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, und verhält sich gegen verdünnte Säuren und Alkalien indifferent.

Mit Hydriumsulfat und rauchender Schwefelsäure liefert das Indigblau mehrere in Wasser lösliche höchst interessante Verbindungen.

Indigweiss: H_6C_8NO. Die Entstehung dieses Stoffes aus dem Indigblau wurde oben erwähnt. In seiner Zusammensetzung unterscheidet es sich von diesem durch ein Mehr von 1 Mgt. Hydrium. Man nennt es zuweilen: reducirter Indigo. — Es kann in farblosen Krystallen erhalten werden, ist unlöslich in Wasser aber löslich in Alkohol und Aether. Mit Oxygen in Berührung liefert es unter Wasserbildung Indigblau. Wird die alkalische Lösung des Indigweiss mit organischen Geweben zusammengebracht, und diese dann der Luft ausgesetzt, so färben sie sich in Folge des Entstehens von unlöslichem Indigblau dauerhaft blau. (Färben mittelst Indigo.)

Verhalten des Indigos zum Hydriumsulfat. Behandelt man gepulverten Indigo mit Hydriumsulfat (oder rauchender Schwefelsäure), so entsteht eine tiefblaue Lösung, wird diese nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein blaues Pulver ab, welches den Namen Phoenizin-Schwefelsäure erhalten hat. In der Lösung bleibt eine Verbindung, welche man gewöhnlich Indigblau-Schwefelsäure nennt. Hängt man in diese Lösung Wolle, so schlägt sich auf derselben die fragliche Verbindung nieder. Die so blau gefärbte und ausgewaschene Wolle behandelt man mit wässrigem Ammoniak, wodurch eine Lösung von indigblauschwefelsaurem Ammoniak entsteht, welche nun mit Bleiacetat in das unlösliche Bleisalz übergeführt, durch Zersetzen mit Hydriumsulfür reine Indigblau-Schwefelsäure liefert.

Indigblauschwefelsäure oder Coerulinschwefelsäure; Hydrium-Coerulinsulfat: $H\,(H_4C_8N)\,SO_4$. Blaue amorphe, in Wasser und Weingeist lösliche Masse. — Liefert mit Oxüren die entsprechenden Salze. Sie sind theilweise in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Kalium-Cörulinsulfat: $K\,(H_4\,C_8\,N),\,SO_4$; indigblauschwefelsaures Kali; Indigcarmin. Dieses Salz wird fabrikmässig bereitet. Es ist in Salzlösungen und Weingeist unlöslich, in Wasser löslich. Um es darzustellen, versetzt man die Lösung des Indigos in Schwefelsäure mit Pottasche, wodurch es sich als blauer Niederschlag ausscheidet, der mit wenig Wasser gewaschen und ausgepresst wird. Fein zertheilt und in wässriger Lösung ist es blau, nach dem Eintrocknen kupferglänzend.

Es findet als blaue Farbe unter dem Namen Indigcarmin Anwendung.

Phoenizin-Schwefelsäure; Purpurschwefelsäure, Hydrium-Phoenizinsulfat: $H\,(H_9C_{16}N_2O)\,SO_4$ (?). In Wasser und Weingeist leicht lösliches purpurfarbenes Pulver, welches sich von der Indigblau-Schwefelsäure durch seine Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure unterscheidet. —

Auf das Verhalten der Schwefelsäure zum Indigo gründet sich die

Sächsischblau-Färberei. Es wird der Indigo in Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. In diese Lösung wird die zu färbende Wolle gebracht, welche die Indigblau-Schwefelsäuren absorbirt und sich so direct blau färbt.

Von den sehr zahlreichen, zum Theil sehr wohl untersuchten und interessanten Derivaten des Indigblaus, welche meist auf bestimmte Relation mit den Salicyl- und Phenylverbindungen hinweisen, erwähnen wir folgende:

Isatin: $H_5 C_8 N O_2$ oder: [$C_{16} H_5 N O_4$]; es entsteht durch Behandeln von Indigo mit Salpeter- oder Chromsäure in der Wärme, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Beim Erkalten der Flüssigkeit schiesst das Isatin in schön morgenrothen glänzenden Prismen an. In kaltem Wasser wenig, in kochendem und Alkohol leicht löslich. Mit Silberoxür liefert es carminrothe Krystalle der Formel: $Ag H_4 C_8 N O_2$. — Wird das Isatin mit Kalilauge gekocht, so entsteht Kaliumisatinat: $K (H_6 C_8 N O_3)$. Hieraus lässt sich auf Umwegen das Hydriumisatinat darstellen, welches beim Erwärmen unter Wasserbildung wieder Isatin liefert. — Durch Behandeln mit Chlor liefert das Isatin durch Substitution Chlorisatin: $Cl H_4 C_8 N O_2$. Dieses entsteht auch direct aus Indigo, neben Dichlorisatin: $Cl_2 H_3 C_8 N O_2$ durch Behandeln mit Chlor. — Mit Kalilauge gekocht liefert dieses Kaliumdichlorisatinat: $K (Cl_2 H_4 C_8 N O_3)$. Wird Indigo mit concentrirter Kalilauge gekocht, so entsteht eine lösliche Verbindung, aus welcher aber Wasser wieder Indigo abscheidet. Wird die Lösung vor dem Zusatz mit Wasser längere Zeit bei Luftzutritt gekocht, so befindet sich nun in der Lösung ein neues Salz, welches den Namen anthranilsaures Kali: [$K O, C_{14} H_6 N O_3$] erhalten hat; wir könnten es Kaliumanthranilat: $K (H_6 C_{14} N O_2)$ nennen. Aus diesem kann das Hydriumanthranilat: $H (H_6 C_{14} N O_2)$ erhalten werden. Es ist mit dem Seite 480 erwähnten Hydrium-Amidosalicylat: $H (H_2 N), (H_4 C_7) O_2$ isomer und liefert mit den Dämpfen von Nitrogentrioxyd behandelt, Hydriumsalicylat.* Beim raschen Erhitzen zerfällt es in Anilin (Phenyl-Dihydriumnitrür) und Carbondioxyd.

Beim Erhitzen von Indigblau mit festem Kaliumhydrat bis zu 300° erhält man unter Entwicklung von Hydrium Kaliumsalicylat.

Wird das Isatin oder auch Indigblau der weitern Einwirkung von Salpetersäure ausgesetzt, so entsteht zunächst Hydriumnitrosalicylat: $H_2 (H_3 (N O_2), C_7) O_3$ (Nitrosalicylsäure) und schliesslich Hydriumtrinitrophenylat: $H (H_2 (N O_2)_3 C_6) O_2$ (Trinitrophenylsäure).

Farbstoffe der Flechten. Aus den verschiedenen Flechten können mehrere zum Theil für die Färberei sehr wichtige Farbstoffe erhalten werden. Die im Handel vorkommende Orseille wird dadurch erhalten, dass man gewisse Flechten, besonders *Roccella tinctoria* mit Harn vermischt und an einem warmen Orte gähren lässt. Das dabei auftretende Ammoniak bewirkt die Umwandlung der in den Flechten enthaltenen Chromogene in Farbstoff.

Das Lackmus wird aus der *Lecanora tartarea*, einer Flechtenart, in derselben Weise gewonnen, nur wird nachträglich Kalkhydrat, Kreide etc. zugesetzt, mit welchen der ursprüngliche rothe Farbstoff eine blaue Masse

bildet. Das so bereitete Lackmus wird zum Bläuen der Wäsche gebraucht. Der wässrige Auszug des Lackmus, oder ein damit gefärbtes Papier, wird durch Hydrium- und viele andere Salze roth gefärbt, indem der rothe Farbstoff wieder hergestellt wird. Hierauf gründet sich die Anwendung der blauen Lackmuslösung als Reagens. —

Chlorophyll oder Blattgrün. Dieser Farbstoff bildet den färbenden Bestandtheil der grünen Pflanzentheile und ist demnach im Pflanzenreich ungemein verbreitet, jedoch ist die Menge, welche davon die einzelnen Pflanzentheile enthalten, äusserst gering. Das Chlorophyll ist sehr schwierig in reinem Zustand darzustellen und seine Eigenschaften sind deshalb nur sehr unvollkommen bekannt. Es ist in den Pflanzenzellen als Flüssigkeit eingeschlossen oder in Körnern abgelagert. So wie man das Blattgrün bisher erhalten hat, ist es eine dunkelgrüne erdige Masse, die bis gegen 200° erwärmt werden kann ohne Veränderung zu erleiden. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen löslich; auch giebt es mit Säuren und Alkalien grüne Lösungen. Seine Zusammensetzung ist noch nicht bekannt, es enthält wahrscheinlich neben Nitrogen auch noch Eisen.

Die Farbstoffe der Blumen sind nur sehr wenig bekannt. Der Grund hiervon beruht hauptsächlich in ihrer grossen Unbeständigkeit.

Von den thierischen Farbstoffen können hier nur folgende Erwähnung finden:

Carminsäure: $H_{14} C_{14} O_8$. Wird die im Handel vorkommende Cochenille (die Weibchen des auf verschiedenen Cactusarten nistenden Insects: *Coccus cacti*) mit kochendem Wasser ausgezogen, der Auszug mit Bleizucker gefällt, der gesammelte Niederschlag in Wasser zertheilt und mit Hydriumsulfür behandelt, so erhält man diesen in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslichen, in Aether aber schwer löslichen rothen Farbstoff. Mehrere Salzlösungen erzeugen in der Lösung dieses Farbstoffes purpur- oder scharlachrothe Niederschläge. Wird die Lösung mit Alaunlösung und Ammoniak versetzt, so entsteht ein carminrother Niederschlag.

Die Cochenille dient zum Scharlachrothfärben von Seide und Wolle, zur Darstellung des als Malerfarbe beliebten Carmins und Carminlacks, sowie zur Bereitung der schön rothen Dinte.

Aehnliche Farbstoffe finden sich in einigen andern Coccusarten.

Haematin; Blutfarbstoff. Diesen Namen führt der in den Blutkörperchen enthaltene rothe Blutfarbstoff, er ist in reinem unveränderten Zustand noch nicht bekannt. Ausgezeichnet ist das Haematin durch seinen Eisengehalt.

Ebenso unvollkommen bekannt sind die Farbstoffe der Galle, des Harns, des Eigelbs und anderer in thierischen Flüssigkeiten gelöster oder in thierischen Organen abgelagerter Farbstoffe, z. B. die Farbstoffe der Haare.

O. Aetherische Oele.

Mit dem Namen ätherische oder flüchtige Oele bezeichnet man eine Anzahl flüssiger oder auch fester Stoffe, welche meist ohne Veränderung

zu erleiden, flüchtig sind, einen starken, theils sehr angenehmen, theils widrigen Geruch besitzen und brennend schmecken. In Wasser sind sie kaum löslich, ertheilen demselben aber ihren eigenthümlichen Geruch; in Alkohol und Aether, sowie in fetten Oelen sind sie leicht löslich. — Man gewinnt sie in der Regel dadurch, dass man die ölreichen Pflanzentheile in Destillationsapparaten mit Wasser der Destillation unterwirft, wobei die Oele mit den Wasserdämpfen übergehen und sich in dem Kühlapparat zur milchigen Flüssigkeit condensiren. Das so erhaltene Destillat trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, wovon die untere gewöhnlich aus ölhaltigem Wasser, die obere dagegen aus dem ätherischen Oel besteht. Manche der ätherischen Oele werden durch blosses Auspressen gewonnen. — Die so erhaltenen Oele sind in der Regel Gemenge verschiedener Stoffe; werden sie in diesem Fall für sich der Destillation unterworfen, so gehen zuerst leichtflüssigere Hydrocarbüre und erst später oxygenhaltige Stoffe über. Werden die ätherischen Oele einer niedern Temperatur ausgesetzt, so scheiden sich aus ihnen feste krystallinische Stoffe aus, welche man Stearoptene nennt, während die noch flüssigen Antheile Elaeoptene genannt werden. — Die starren flüchtigen Oele, also die mit Elaeopten nicht vermengten Stearoptene, werden, wenn sie Oxygen enthalten, Camphore genannt.

Die ätherischen Oele finden in der Pharmacie und Technik verschiedene Anwendung (besonders in der Parfümerie).

a) Oxygenfreie ätherische Oele. Fast alle absorbiren aus der Luft rasch Oxygen und gehen dadurch in oxygenhaltige Oele und Harze über.

Terpentinöl: $H_{16}C_{10}$. Man gewinnt dieses Oel durch Destillation von Terpentin mit Wasser. — Es ist farblos, stark lichtbrechend und riecht nicht unangenehm. Sein specifisches Gewicht ist: 0,874; bis zu 160° erhitzt siedet es. Die Dichte des Gases ist: 68. Will man auch hier Condensation auf 2 Volumen annehmen, so muss das Oel obige Formel erhalten: denn $\frac{H_{16}\,O_{10}}{2} = \frac{136}{2} = 68$.

Wird es längere Zeit der Luft ausgesetzt, so verharzt es unter Aufnahme von Oxygen. —

Wenn Terpentinöl und Wasser längere Zeit mit einander in Berührung sind, so bilden sich grosse Krystalle, welchen die Formel: $H_{16}C_{10} + 2H_2O$ entspricht, die Verbindung wurde Terpin genannt.

Leitet man in Terpentinöl Hydriumchlorürgas, so wird eine bedeutende Menge davon absorbirt und es scheiden sich Krystalle aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt glänzende Nadeln von der Formel; $H_{17}\,C_{10}$, Cl oder $(H, H_{16}\,C_{10})$Cl bilden. Sie wurden salzsaures Terpentinöl oder, wegen ihres Geruchs, künstlicher Camphor genannt.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl erhält man mehrere saure Producte. Wird das Terpentinöl in ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure gegossen, so findet unter bestimmten Verhältnissen augenblicklich Entzündung statt. —

Das Terpentinöl findet in der Technik ausgedehnte Anwendung, be-

sonders zur Firnissbereitung, als Verdünnungsmittel für Oelfarben, als Lösungsmittel überhaupt etc. — Das sogenannte Camphin ist mit starkem Weingeist vermischtes Terpentinöl. —

Hier reihen sich an:

Citronenöl; wird durch Auspressen der Citronenschalen gewonnen.

Bergamottöl: durch Auspressen der Schalen der Bergamottcitronen erhalten.

Pomeranzenöl: durch Auspressen der Orangenschalen gewonnen.

Wachholderöl: durch Destillation der grünen Wachholderbeeren mit Salzwasser erhalten.

Der Zusammensetzung der beiden folgenden Oele entspricht die Formel: $H_{2n}\ C_n$.

Rosenöl: wird aus mehreren starkriechenden Rosenarten durch Destillation mit Wasser gewonnen. Es enthält einen oxygenfreien Bestandtheil, das Rosenstearopten, welches sich in der Kälte ausscheidet, und die Formel: $H_{16}\ C_8$ haben möchte: und aus einem oxygenhaltigen Oel, welches in der Kälte flüssig bleibt und den Geruch des Oels bedingt.

Steinöl; Naphtha; *Oleum Petrae; Petroleum.* Es quillt an mehreren Orten, z. B. am caspischen Meer (Baku) in China, Italien, in Bayern am Tegernsee, in sehr grosser Menge in Nordamerika aus der Erde hervor und ist als Zersetzungsproduct untergegangener Vegetationen zu betrachten. Es ist ein Gemenge sehr vieler theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Substanzen. Von letzteren wird es durch Destillation mit Wasser getrennt. Dem bei ungefähr 90° abdestillirenden Theil entspricht die Formel $H_{2n}\ C_n$. Man wendet es in den Laboratorien zur Aufbewahrung von Natrium, Kalium an. Ausserdem findet es als Beleuchtungsmaterial und als Lösungsmittel für viele Stoffe Anwendung.

b. Oxygenhaltige ätherische Oele. Aus den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Oelen scheidet sich in der Kälte meist ein Stearopten ab. Die bei gewöhnlicher Temperatur starren Oele werden auch Camphore genannt.

Zimmtöl. Wird durch Destillation der Rinde von *Laurus Cinnamomum* und *Laurus Cassia* mit Wasser gewonnen. Sein Hauptbestandtheil ist das Hydriumcinnamylit, Seite 813, ausserdem enthält es noch ein Hydrocarbür.

Anisöl: wird durch Destillation der Anissamen mit Wasser gewonnen. In niederer Temperatur scheidet sich daraus das Anisstearopten aus. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt es Hydriumanisylit und -anisylat. (Seite 814.)

Fenchelöl und Esdragonöl werden durch Destillation des Fenchelsamens und der Blätter des Esdragons mit Wasser erhalten. —

Römisch-Kümmelöl wird durch Destillation des Römischkümmelsamens mit Wasser dargestellt; es besteht aus Hydriumcymylit (Seite 812) und Hydriumcuminit (Seite 812).

Römisch-Kamillenöl: wird aus den römisben Kamillen dargestellt. Es besteht aus einem oxygenfreien und oxygenhaltigen Oel. Der oxygenhaltige Bestandtheil liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydrat Kaliumangelycat (Seite 801), während das Hydrocarbür: $H_{16}C_{10}$ unverändert überdestillirt. —

Nelkenöl. es wird durch Destillation der Gewürznelken mit Wasser erhalten. Es ist ein Gemenge eines Hydrocarbürs und des oxygenhaltigen Oels der Formel: $H_{12}C_{10}O_2$, welches Nelkensäure oder Eugensäure genannt wird.

Thymianöl ist der ätherische Bestandtheil des Thymians. In der Kälte scheiden sich daraus Krystalle von Thymol: $H_{14}C_{10}O$ ab. Es ist in seinem chemischen Verhalten dem Phenylhydrat sehr ähnlich und mit demselben homolog.

Pfeffermünzöl. Aus diesem Oele scheidet sich in der Kälte ein Stearopten: Menthencamphor: $H_{20}C_{10}O$ ab. Er besitzt Pfeffermünzgeruch.

Rautenöl: der wesentliche Bestandtheil dieses Oels ist das Seite 796 beschriebene Hydriumcaprylit.

Spiraeaöl. Aus den Blüthen der *Spiraea ulmaria* erhalten; enthält das oben Seite 839 beschriebene Hydriumsalicylit.

Gaultheriaöl. Der Hauptbestandtheil des aus *Gaultheria procumbens* gewonnenen wohlriechendenOel besteht aus Methylsalicylat (Seite 839). Ausserdem enthält es noch ein Hydrocarbür der Formel: $H_{16}C_{10}$.

Kümmelöl; findet sich in den Samen von *Carum Carvi*, enthält neben einem Hydrocarbür ein oxygenhaltiges Oel, Carvol: $H_{14}C_{10}O$, genannt.

Furfurol: $H_4C_5O_2$. Man erhält es durch Destillation von Mehl, Kleie, und mehreren anderen Stoffen mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist eine zimmtähnlich riechende ölige Flüssigkeit, ist in Wasser ziemlich löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. In Berührung mit Ammoniak liefert es Furfuramid, welches durch Behandeln mit Kaliumhydrat in Furfurin (Seite 846) übergeht.

Gewöhnlicher Camphor, (Japancamphor): $H_{16}C_{10}O$. Dieses bei gewöhnlicher Temperatur starre ätherische Oel ist in allen Theilen des *Laurus Camphora*, eines in China und Japan wachsenden Baumes enthalten, und wird aus dem Holze des Baumes durch Destillation mit Wasser gewonnen. — Der Camphor hat einen durchdringenden charakteristischen Geruch, er schmilzt bei 175° und siedet bei 205°. Die Dichte seines Gases ist 76. Das Mischungsgewicht nach obiger Formel entspricht also zwei Volumen des Gases. In Wasser ist der Camphor nur wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether. (Wirft man ein kleines Stück Camphor auf Wasser, so schwimmt es auf demselben unter fortwährender rascher Bewegung hin und her. Ebenso verhalten sich aber noch andere Substanzen, z. B. das Bariumbutyrat.)

Durch Behandeln mit Salpetersäure liefert der Camphor ein diodiges Hydriumsalz der Formel: $H_2(H_7C_{10}O_4)$; es wird Camphorsäure genannt.

Borneocamphor: $H_{18}C_{10}O$; wird aus dem Holze von *Dryobalanops*

Camphora, einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baum, gewonnen. Er ist dem gewöhnlichen Camphor sehr ähnlich. Durch Salpetersäure können ihm 2 Mgte. Hydrium entzogen werden, wodurch er in gewöhnlichen Camphor übergeht.

Cumarin: $H_6C_9O_2$. Dieses Stearopten findet sich in den Tonkabohnen, in den Blüthen von *Trifolium Melilotus*, im Waldmeister (*Asperula odorata*) und mehreren andern Pflanzen. Es wird aus diesen Pflanzen durch Alkohol ausgezogen. — Es krystallisirt in 4seitigen Säulen, schmilzt bei 50° und sublimirt bei 270°; hat einen starken, aromatischen Geruch. Wird es mit Kaliumhydrat geschmolzen, so entsteht Kaliumsalicylat.

c. Schwefelhaltige ätherische Oele. Sie finden sich vorzugsweise in der Familie der Cruciferen und sind meist als Allylverbindungen zu betrachten. Vor allem gehört hieher das Knoblauchöl (Allylsulfür: Seite 800) und das Senföl (Allylsulfocyanat: Seite 800). Aehnliche schwefelhaltige Oele werden noch aus verschiedenen andern Pflanzen gewonnen.

Wird das Senföl (Allylsulfocyanat: (H_5C_3) (CN) S) mit Ammoniak behandelt, so nimmt es 1 Mgt. Ammoniak auf und verwandelt sich in eine weisse krystallinische Masse. Wir könnten diese Verbindung nach ihrer Entstehung als Allylammonium-Sulfocyanat: $((H_5C_3)H_3, N)$ (CN)S betrachten; gewöhnlich wird sie Thiosinnamin: $[C_8H_8N_2S_2]$ genannt. Wird die Verbindung mit Bleioxür behandelt, so bildet sich Bleisulfür, Wasser und ein neuer Körper, der Sinnamin: $[C_8H_6N_2]$ genannt wird:

$$((H_5C_3)H_3, N)\ (CN)S \text{ u. } Pb_2O \text{ geb. } Pb_2S \text{ u. } H_2O \text{ u. } ((H_5C_3)H, N)\ (CN).$$

Nach dieser Entstehung könnte das Sinnamin als das Cyanür eines Amids betrachtet werden, in welchen 1 Mgt. Allyl für 1 Mgt. Hydrium functionirt.

P. Harze.

Die Harze sind Gemenge mehrerer, meist aus ätherischen Oelen hervorgegangener Verbindungen. Sie sind in Wasser unlöslich, meist in Alkohol und Aether, in ätherischen und fetten Oelen löslich. Im Allgemeinen zeigen sie den Charakter von Hydriumsalzen. Mit Alkalien liefern sie die sogenannten Harzseifen. Die Harze sind im Pflanzenreich ungemein verbreitet. Sie werden entweder in besondern Zellen abgelagert, oder schwitzen durch die Rinde freiwillig aus. — Auch im Thierreich finden sich harzähnliche Producte.

Gewinnung. Einige Harze gewinnt man durch absichtliche Einschnitte in die harzreichen Bäume, andere fliessen als Balsame von selbst aus und verdicken sich allmälig durch den Einfluss der Luft; viele werden durch Auskochen der zerkleinerten Pflanzentheile mit Alkohol gewonnen. Von den beigemengten ätherischen Oelen trennt man sie durch Destillation mit Wasser.

Anwendung. Die Harze finden in der Technik zu Firnissen, Kitt etc. ausgedehnte Anwendung. Einige werden als Farbstoffe gebraucht. Manche finden auch in der Medicin Anwendung.

Es können hier nur die wichtigern Harze Erwähnung finden:

Terpentin; ein Gemenge von Terpentinöl und Harz, welches aus Ein-

schnitten oder auch freiwillig aus Tannen, Fichten, Lerchen und andern Pinusarten ausfliesst. Von den im Handel vorkommenden ist der venetianische Terpentin der beliebteste. Er ist eine blassgelbe, durchsichtige, zähe, klebrige Masse, von balsamischem Geruch. An der Luft verdickt er sich durch Verharzung des beigemengten Oels. Wird der Terpentin mit Wasser destillirt, so geht das Terpentinöl über und zurück bleibt ein gelbliches, leicht zerreibliches Harz von schwachem Geruch. Destillirt man den Terpentin ohne Wasser, so ist das zurückbleibende Harz gelblichbraun gefärbt und bildet in diesem Zustand das bekannte Colophonium oder Geigenharz. — Aus dem Colophonium werden 3 verschiedene Säuren von gleicher Zusammensetzung, nämlich: $H_{30}C_{20}O_2$ gewonnen. Diese sind: die Pininsäure, sie ist amorph und in kaltem Alkohol löslich; die Silvinsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Blättchen, und endlich die Pimarsäure, welche der Silvinsäure ganz ähnlich ist.

Perubalsam; er stammt von einem Baume Südamerikas *(Myroxylon peruiferum)*. Dunkelbraune ölige Flüssigkeit von aromatischem Geruch; enthält Hydriumcinnamylat (Seite 813), Benzylcinnamylat und einige Harze, die noch nicht näher untersucht sind.

Tolubalsam. Dieser Balsam stammt von *Myrospermum toluiferum*, wird nach und nach zu einer festweichen Masse. Er besitzt einen aromatischen Geruch und enthält neben einem Hydrocarbür, Tolen: $H_{16}C_{10}$, Hydriumcinnamylat und verschiedene Harze. Für sich destillirt liefert er Hydrobenzyl: $H(H_7C_7)$ (Seite 806).

Storax; stammt von *Liquidambar styraciflua*. Braune, dickflüssige Masse, von stark aromatischem Geruch. Enthält Cinnamol: $H(H_7C_8)$ (Seite 813). Styrylcinnamylat (Seite 813), Hydriumcinnamylat und verschiedene Harze.

Copaivabalsam; man gewinnt ihn von mehreren in Brasilien wachsenden Copaiferaarten. Hellgelb, durchsichtig, von Honigconsistenz und balsamischem Geruch. Er ist ein Gemenge eines ätherischen Oels und verschiedener Harze, wovon eines Copaivasäure: $H_{30}C_{20}O_2$ genannt wird. — Findet als Arzneimittel Anwendung.

Benzoëharz; wird auf Sumatra durch Einschnitte in die Rinde von *Styrax Benzoïn* gewonnen. Harzartige spröde Masse von gelblich weisser Farbe, welche weissliche, durchscheinende Körner eingesprengt enthält. Von sehr angenehmem balsamischen Geruch. Es enthält neben 3 verschiedenen Harzen eine geringe Menge eines ätherischen Oels und viel Hydriumbenzoat, welches daraus einfach durch Sublimation gewonnen werden kann (Seite 808).

Gummilack. Dieses Harz fliesst aus verschiedenen ostindischen Feigenarten aus. Noch an den Zweigen sitzend heisst es Stocklack, davon abgelöst Körnerlack, und im gereinigten und geschmolzenem Zustand Schellack. Der Schellack bildet spröde, braune, durchscheinende Stücke, die in der Wärme leicht zu einer dicken Flüssigkeit schmelzen. In Weingeist in allen Verhältnissen löslich und ist ein Gemenge vieler Stoffe. Er findet mannich-

fache Anwendung, z. B. zu Firnissen, Polituren, Kitten und vor Allem in der Siegellackfabrikation.

Copal. Dieses Harz wird in Ost- und Westindien aus verschiedenen Hymenaeaarten gewonnen. Er ist gelblich, durchsichtig bis durchscheinend, und sehr spröde. In Alkohol nur wenig löslich, in Aether quillt er zuerst nur auf, ist aber dann darin löslich. Die Lösung kann mit heissem Alkohol gemengt werden (Copalfirniss). Er ist ein Gemenge verschiedener Harze. — Der Copal findet zum Firnissen und Lackiren ausgedehnte Anwendung. —

Dammarharz; von *Dammara australis*, einer auf Neu-Seeland wachsenden Conifere. Ist dem vorigen sehr ähnlich; ebenso der Mastix von *Pistacia Lentiscus*.

Quajakharz. Dieses Harz stammt von einem westindischen Baume *(Quajacum officinale)*, und kommt in grossen, aussen blaugrünen, im Bruche braunen, glänzenden Massen, im Handel vor. Die Lösung des Harzes in Weingeist (Quajaktinktur) wird durch oxydirende Agentien blau gefärbt; (Reagens auf Ozon). —

Jalappenharz; stammt von zwei amerikanischen Windenarten *(Convolvulus Schmiedeanus* und *C. orizabensis)*. Findet als Arzneimittel Anwendung.

Drachenblut; stammt von einigen Palmenarten *(Daemonorops Draco)*, kommt in der Regel in in Palmblätter gewickelten Stangen von lebhaft rother Farbe in den Handel. Es ist in Alkohol mit rother Farbe löslich; enthält etwas Hydriumbenzoat und liefert bei der Destillation Hydrobenzyl. Es findet in der Malerei Anwendung. —

Asa foetida. Dieses vom Stinkasant *(Ferula Asa foetida)* stammende Harz bildet derbe röthliche Massen von widrig lauchartigem Geruch. Es enthält ein schwefelhaltiges ätherisches Oel, durch welches der Geruch bedingt wird, ein nicht näher untersuchtes Harz und Gummi. — Es findet als Arzneimittel Anwendung.

Gummi Ammoniacum, von *Dorema Ammoniacum* (in Persien und Armenien); besitzt einen starken unangenehmen Geruch und bitterlich scharfen Geschmack.

Gummi Guttae, der eingetrocknete Milchsaft von *Stalagmitis cambogioides* und *Cambogia Gutta* auf Ceylon. Safrangelb, spröde, mit Wasser gelb abfärbend, von scharfem Geschmack; in Alkohol und Ammoniak mit rother Farbe löslich. Findet als Malerfarbe und Arzneimittel Anwendung; ist übrigens giftig.

Kautschuk: *Gummi elasticum.* Dieses Harz ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Pflanzen *(Siphonia elastica, Ficus elastica* und gewisser Urceola- und Antocarpusarten). Der Milchsaft dieser Pflanzen trocknet, der Luft ausgesetzt, zu der bekannten elastischen Masse ein. Gewöhnlich werden thönerne flaschenförmige Formen damit überzogen und diese dann an der Sonne oder über Feuer getrocknet. Von dem Rauche des Feuers rührt die gewöhnlich dunkle Farbe des Kautschuks her; reiner Kautschuk dagegen ist farblos und durchscheinend. — In

der Kälte verliert der Kautschuk bekanntlich seine Dehnbarkeit, er wird hart; beim Erwärmen aber wieder weich. — Bei 200^0 fängt er an sich zu zersetzen; der trocknen Destillation unterworfen liefert er mehrere zum Theil flüssige Hydrocarbüre. Entzündet verbrennt er mit leuchtender, stark russender Flamme. Die frischen Schnittflächen des Kautschuks kleben leicht aneinander. Er ist, wie alle Harze, ein Nichtleiter der Elektricität. — In Wasser und Weingeist ist der Kautschuk vollkommen unlöslich. In Aether und Steinöl quillt er auf und ist zum Theil löslich. Die besten Lösungsmittel dafür sind: Terpentinöl, Steinkohlentheeröl, Kautschuktheeröl, Chloroform und Benzol. Von Alkalien wird er nicht, von Chlor nur sehr langsam angegriffen. Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören ihn. —

In ganz reinem Zustand erhält man den Kautschuk durch Fällen seiner Lösung in Chloroform mittelst Weingeist. Seine Zusammensetzung lässt sich am einfachsten durch die Formel: $H_7 C_4$ geben. Er ist also oxygenfrei. —

Das sogenannte vulkanisirte Kautschuk wird durch Behandeln des gewöhnlichen Kautschuks mit geschmolzenem Schwefel oder mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Chlorschwefel erhalten. Solcher Kautschuk enthält an 12 Procent Schwefel, ist in Chloroform und Terpentinöl unlöslich, behält bei jeder Temperatur Elasticität und erweicht in der Wärme weniger leicht. —

Die Anwendungen des Kautschuks, besonders des vulkanisirten, sind sehr mannichfach. Von hervorragender Bedeutung ist seine Anwendung zu Schuhen, Röhrenleitungen, zu chemischen Apparaten und chirurgischen Instrumenten.

Gutta-Percha; dieser, dem Kautschuk sehr ähnliche Stoff, wird aus dem Milchsafte eines in Ostindien wachsenden Baumes, *Isonandra Percha*, in ähnlicher Weise, wie der Kautschuk, gewonnen. Es besitzt eine braune Farbe, und hat bei gewöhnlicher Temperatur Lederconsistenz, in höherer Temperatur (in kochendem Wasser) wird es weich, und ist dann leicht zu formen. Zu Lösungsmitteln verhält es sich ungefähr, wie der Kautschuk. (Das Gutta-Percha wird von Flusssäure nicht angegriffen, und man kann daher die wässrige Flusssäure in Gefässen aus Gutta-Percha aufbewahren). — Das Gutta-Percha hat ungefähr dieselbe Zusammensetzung, wie der Kautschuk und giebt bei der trocknen Destillation ähnliche Producte.

Das Gutta-Percha findet sehr mannichfache Anwendung.

Bernstein. Der Bernstein ist ein fossiles Harz und stammt von vorweltlichen Pinusarten. Am häufigsten wird er an der preussischen Ostseeküste gefunden. Ausserdem findet er sich aber auch in Braunkohlenlagern. Häufig enthält er Insecten eingeschlossen. — Der Bernstein ist hart und spröde, gelb, durchsichtig, durchscheinend, milchig trüb. Durch Reiben wird er stark elektrisch. — Schwerer als Wasser. In Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen theilweise löslich. Der unlösliche Theil wird Bernsteinbitumen genannt. Nach dem Schmelzen löst sich der Bernstein in Weingeist und Terpentinöl leicht auf. Bei der trocknen Destillation liefert er Bernsteinsäure, Bernsteinöl (ein Gemenge verschiedener, unangenehm riechender Substanzen). — Der Bernstein wird zu Schmucksachen und andern Gegenständen

verarbeitet, dient ausserdem zur Bereitung der Bernsteinsäure und des Bernsteinfirnisses.

Asphalt und Bitumen sind schwarze, harzige Stoffe, welche sehr verbreitet, besonders in der Nähe von Steinkohlenlagern vorkommen. Sie sind theils fest, theils flüssig oder weich, und geben bei der trocknen Destillation flüchtige Oele, mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. — In Alkohol, Aether, Terpentinöl zum Theil löslich.

Der eigentliche Asphalt (Erdpech, Judenbech) bildet pechschwarze, glänzende, amorphe Massen. Er schmilzt bei 100° und ist in Terpentinöl und Steinöl leicht löslich. Findet sich zuweilen auf Seen schwimmend (auf dem todten Meer, Erdpechsee auf Trinidad). —

Durch Erhitzen des Steinkohlentheers der Gasfabriken erhält man als Rückstand künstlichen Asphalt.

In den Torf- und Steinkohlenlagern finden sich noch einige als Mineralien betrachtete Harze. Hieher gehört der

Ozokerit, welcher sich in bis zu 100 Pfund schweren Massen in der Moldau findet. Ausserdem kommt er vor in dem Steinkohlenlager zu Newcastle u. s. w. Seine Zusammensetzung giebt die Formel: H_2C. —

Idrialit; findet sich mit Zinnober gemengt zu Idria. —

Q. Einige im Obigen noch nicht erwähnte Producte der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohlen.

Die Producte der trocknen Destillation des Holzes sind sehr mannichfach. Unter den flüchtigen erwähnen wir hier: Carbondioxyd, Carbonmonoxyd, Hydromethyl (Sumpfgas), Aethylen (schweres Kohlenwasserstoffgas). Die flüssigen Producte bilden eine wässrige, saure Flüssigkeit, den Holzgeist, und eine schwarze, dickflüssige Masse, den Holztheer.

Im Holzessig findet sich ausser Hydriumacetat (Essigsäure) Methylhydrat (Methylalkohol), Methylacetat, Methylacetit (Aceton), Hydriumacetit (Aldehyd), Furfurol, Hydrobenzyl (Toluol) und Kreosot, so wie auch mehrere andere noch nicht näher bekannte Stoffe. — Der Theer ist ein Gemenge von vielen noch nicht näher bekannten, zum Theil ölförmigen Stoffen (empyreumatische Oele), zum Theil festen Körpern, mit Kreosot und Paraffin.

Kreosot: $H_{16}C_{13}O_2$ (?); farblose, ölige Flüssigkeit von rauchähnlichem Geruch und brennendem Geschmack; specifisches Gewicht: 1,04. Es siedet bei 203°; in Wasser wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Die Haut wird durch Kreosot zerstört(ausgezeichnet ist es durch die Eigenschaft, dass es schon in sehr geringer Menge angewandt, die Fäulniss thierischer Stoffe verhindert. (Anwendung des Holzessigs, des Holzrauches.) — Es ist ein energisches Gift. In seinem Verhalten zeigt das Kreosot grosse Aehnlichkeit mit dem Phenylhydrat, welches letztere auch häufig als Kreosot in den Handel gebracht wird. — Der Kreosot findet als Conservationsmittel und Arzneimittel Anwendung.

Das Kreosot wird durch Destillation des Holztheers gewonnen. Das über-

gehende Oelgemenge wird in Kalilauge gelöst, die Lösung bis zur Verflüchtigung anderer Oele gekocht und das Kreosot dann durch Schwefelsäure abgeschieden. Durch Destillation wird es gereinigt, indem nur das bei 203° übergehende aufgesammelt wird.

Paraffin. Mit diesem Namen belegt man ein Gemenge mehrerer, mit dem Aethylen polymerer, bei gewöhnlicher Temperatur starrer Hydrocarbüre, welche sich unter den Producten der trocknen Destillation organischer Stoffe vorfinden. Durch Destillation von bituminösem Schiefer wird es fabrikmässig gewonnen. — Das reine Paraffin ist farblos, stark durchscheinend und von krystallinischer Textur. Es schmilzt in der Regel erst über 40° und ist bei ungefähr 380° sublimirbar. Für sich verbrennt das Paraffin nur schwierig, mittelst des Dochtes brennt es mit hellleuchtender Flamme. In Weingeist wenig löslich, in Aether und flüchtigen Oelen löslich. — Von Säuren und Alkalien wird es nicht angegriffen (daher der Name Paraffin). — Es findet sich unter den letzten Producten bei der Destillation des Holztheers. Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure wird es gereinigt. Das Paraffin wird in neuester Zeit fabrikmässig dargestellt und zu Kerzen verarbeitet; findet aber auch noch anderweitige Verwendung. —

Die Hauptproducte der trocknen Destillation der Steinkohlen sind Hydromethyl (Grubengas), Aethylen (schweres Kohlenwasserstoffgas), Carbonmonoxyd, Carbondioxyd, dann Hydrium, Nitrogen, Schwefeldioxyd, Carbonsulfid, Hydriumsulfür und Ammoniak, eine übelriechende, an Ammoniumsalzen reiche wässrige Flüssigkeit und Steinkohlentheer. Dieser letztere ist wiederum ein Gemenge von vielerlei zum Theil noch nicht näher bekannten Substanzen. Von den wohl untersuchten Substanzen des Steinkohlentheers erwähnen wir hier nur folgende: Phenylhydrat (Phenylalkohol), Hydrophenyl (Benzol), Hydrobenzyl (Toluol), Hydrocymyl (Cymol) Nitroxylyl (Xylol), Anilin und das noch näher zu beschreibende Naphthalin.

Naphthalin: $H_8 C_{10}$ oder: $[C_{20} H_8]$. Dieses in theoretischer Beziehung sehr interessante Product der trocknen Destillation der Steinkohlen findet sich zuweilen schon ziemlich rein in gewissen Theilen der Gasbereitungsapparate als Sublimat. Das Naphthalin tritt sehr allgemein auf, wenn organische Stoffe bei Luftabschluss einer hohen Temperatur ausgesetzt werden, und zwar bildet es sich selbst aus Stoffen von verhältnissmässig niederem Mischungsgewicht, wie Hydriumacetat, Aethylhydrat etc. — In reichlicher Menge erhält man es durch Destillation von Steinkohlentheer, in welchem es als ein Hauptbestandtheil enthalten ist. Bei der Destillation desselben gehen zuerst leichtsflüssige Oele über, später folgt das Naphthalin, welches sich in den Apparaten als gelb gefärbtes Sublimat ansetzt. Dieses wird dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder durch abermalige Sublimation nach Art des Hydriumbenzoats gereinigt.

Das Naphthalin krystallisirt in glänzend weissen, rhombischen Blättchen, von eigenthümlichem lang anhaltenden Geruch. Es schmilzt bei 72° und siedet bei 212°, beginnt jedoch schon viel früher zu sublimiren. Die Dichte seines Dampfes ist: 64. Nach obiger Formel entspricht daher das Mischungsgewicht

2 Volumen des Gases. — In Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; lässt sich nur schwierig entzünden, verbrennt mit stark russender Flamme.

Durch die Wechselwirkung von Naphthalin mit Chlor, Brom, Hydriumnitrat und -sulfat werden eine grosse Anzahl von Verbindungen erhalten. Es können hier nur die wichtigsten kurze Erwähnung finden.

Das Naphthalin vereinigt sich direct mit Chlor. Es entsteht zunächst flüssiges Naphthalindichlorid: H_8C_{10}, Cl_2, welches durch Aufnahme von ferneren 2 Mgtn. Chlor in Naphthalintetrachlorid: H_8C_{10}, Cl_4 übergeht.

Ausserdem kann in dem Naphthalin das Hydrium Aequivalent für Aequivalent durch Chlor substituirt werden, so dass daraus die Verbindungen: H_7ClC_{10}, $H_6Cl_2C_{10}$ bis $H\,Cl_7C_{10}$ und Cl_8C_{10} hervorgehen. Neben diesen kennt man noch Verbindungen der Formeln: $H_7\,Cl, C_{10}, Cl_4$ und $H_6\,Cl_2, C_{10}, Cl_4$.

Analoge Derivate erhält man durch die Einwirkung des Broms auf Naphthalin. Ausserdem sind noch mehrere Abkömmlinge bekannt, welche neben Brom zugleich Chlor enthalten, z. B.: H_7Br, C_{10}, Cl_2; H_8C_{10}, Cl_3Br; H_6Br_2, C_{10}, Cl_4; $H_5Cl\,Br_2, C_{10}, Cl_4$; H_5Cl_2Br, C_{10}; $H_3Cl_3Br_2, C_{10}$

Wie durch Chlor und Brom, so kann das Hydrium des Naphthalins durch Nitrogendioxyd substituirt werden: $H_7\,(N\,O_2), C_{10}$; $H_6\,(N\,O_2)_2, C_{10}$; $H_5\,(N\,O_2)_3, C_{10}$.

Diese Verbindungen entstehen durch Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf Naphthalin. —

Wird die alkaholische Lösung von Nitronaphthalin mit Hydriumsulfür in der Wärme behandelt, so entsteht unter Abscheidung von Schwefel: Naphthalidin: $H_9C_{10}N$, eine organische Base. In ganz ähnlicher Weise geht aus dem Dinitronaphthalin die ammoniakähnliche Verbindung Naphthidin: H_5C_5N hervor.

Ausserdem entsteht bei der Einwirkung von Hydriumnitrat auf Naphthalin noch Hydriumphthalat (Phthalsäure): $H_2\,(H_4\,C_8)\,O_4$ und Hydriumoxalat; $H_8C_{10} + 8\,O = H_2\,(H_4C_8)\,O_4 + H_2(C_2)\,O_4$. In ähnlicher Weise verhalten sich die Chlorderivate des Naphthalins.

Hydriumphthalat: $H_2\,(H_4\,C_8)\,O_4$, Phthalsäure: $[C_{16}H_4O_6, 3\,HO]$. Man erhält diese Verbindung am besten durch Kochen des Naphthalindichlorids mit Salpetersäure. Sie krystallisirt aus der wässrigen Lösung in warzenförmig gruppirten Blättchen. Beim Erhitzen spaltet sich das Salz in Wasser und Phthaloxyd: $H_2(H_4C_8)\,O_4$ giebt $H_2\,O$ u. $(H_4\,C_8)\,O_3$; welches in schönen Nadeln sublimirt. Mit kochendem Wasser vereinigt es sich wieder zu Hydriumphthalat.

Bei der Darstellung des Hydriumphthalats entsteht stets auch Hydriumnitrophthalat.

Das Phthaloxyd giebt mit wässrigem Ammoniak eine Lösung von Ammonium-Amidophthalat, welche beim Verdunsten in Krystallen anschiesst. Werden diese bis zu 120° erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak und zurück bleibt Hydrium-Amidophthalat: $H, (H_2N), (H_4\,C_8)\,O_3$.

Dampft man Ammoniumphthalat zur Trockne ein, so hinterbleibt Ammonium-Hydriumphthalat: H, (H_4N), (H_4C_8) O_4. Wird dieses erhitzt, so bildet sich ein aus feinen glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat von Imidophthalit: H N, (H_4C_8) O_2, nach folgendem Schema:

$$(H_4N) H, (H_4C_8)O_4 \text{ giebt } 2\ H_2O \text{ u. } (H\ N), (H_4C_8)O_2.$$

Im Holz- und Steinkohlentheer, sowie unter dem theerartigen Product, welches bei der trocknen Destillation thierischer Substanzen gewonnen wird (dem sogenannten Thieröl), finden sich mehrere organische Basen. Man erhält sie, indem man die genannten Materialien mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die saure Lösung vom übrigen Theer trennt, zur Austreibung der flüchtigen Stoffe längere Zeit kocht und hierauf mit Kalilauge destillirt. Das Destillat ist ein wässriges Gemenge der verschiedenen Basen, welchen nun durch Aetzkalk das Wasser entzogen wird, worauf man die Trennung derselben durch fractionirte Destillation bewerkstelligt. Zuerst geht Methylamin, Trimethylamin, Butylamin und Amylamin über, welche sämmtlich im Frühern schon beschrieben oder erwähnt wurden. Hierauf folgt:

Pyridin: H_5C_5N; farblos, in Wasser leicht löslich, bei 115° siedend.

Picolin: H_7C_6N; es ist mit dem ebenfalls im Steinkohlentheer vorkommenden Anilin (Dihydro-Phenylnitrür: $H_2(H_5C_6)N$) isomer. Farblose, durchdringend riechende, bei 133° siedende Flüssigkeit; in Wasser leicht löslich.

Lutidin: $H_9C_{14}N$; bei 154° siedend, in Wasser wenig löslich. Collidin: H_{11} C_8 N; bei 179° siedend, in Wasser unlöslich und Parvolin: $H_{13}C_9N$, nur wenig gekannt.

B. Albumine oder eiweissartige Stoffe.

Diese Gruppe bilden mehrere sehr allgemein vorkommende Stoffe des Thier- und Pflanzenreiches, welche ausser Hydrium, Carbon und Oxygen noch Nitrogen und Schwefel enthalten. Bei der Verbrennung hinterlassen sie stets etwas Asche, welche im Wesentlichen aus Calciumphosphat besteht. Sie finden sich theils in Lösung, theils ungelöst, und zwar in ersterem Zustand in den pflanzlichen und thierischen Säften, in letzterem amorph oder organisirt. Manche der löslichen Albumine gehen in Berührung mit der atmosphärischen Luft rasch in unlösliche Modificationen über (werden coagulirt); andere werden durch Kochen und durch Berührung mit gewissen Salzen, in den unlöslichen Zustand übergeführt.

Wird eine Albuminlösung bei niederer Temperatur zur Trockne verdampft, so hinterbleibt das Albumin als amorphe, durchscheinende gelbliche Masse, welche in Wasser wieder löslich ist (in Weingeist und Aether unlöslich).

Die aus wässrigen Lösungen hervorgegangenen unlöslichen Albumine sind anfangs weiss, flockig oder unter dem Mikroskop ein amorphes Gerinnsel. Getrocknet bilden diese Albumine in Wasser unlösliche, gelbliche hornartige, zerreibliche Massen.

Die wässrigen Albumine werden durch die Salze gefällt, indem metallhaltige Verbindungen entstehen. Mit den concentrirten Salzen des Hydriums

(mit Säuren), entstehen farblose oder auch violettroth gefärbte Verbindungen. Von Hydriumnitrat werden die Albumine gelb gefärbt (Xanthoproteïnsäure), ebenso werden sie von Iod vorübergehend gelb oder braun gefärbt. Eine Lösung von Hydrargonitrat, welche nebenbei noch Nitrogendioxyd enthält, giebt mit den Albuminen beim Erwärmen bis zu 100⁰ charakteristisch roth gefärbte Verbindungen. Mit den löslichen Oxüren geben die Albumine gelbe, lösliche Verbindungen. — Beim Erhitzen schmelzen sie, blähen sich auf und entwickeln theils gasförmige, theils flüssige, nach verbranntem Horn riechende Producte (empyreumatische Oele, Dippels Oel). — Bei der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure gehen aus den Albuminen eine grosse Menge von Producten hervor. Die wichtigern davon sind: Hydriumformiat, -acetat, -propionat, -butyrat, -valerat, -capronat und -benzoat, sowie die entsprechenden Aldehyde, Hydriumacetit bis Hydriumbenzoit, Ammoniumsulfat. Aehnliche Producte entstehen bei der Behandlung der Albumine mit Säuren und Alkalien in der Wärme, sowie bei der Fäulniss. Bei dieser treten ausserdem noch Tyrosin, Leucin und verschiedene organische Basen auf. — Werden sie mit Schwefelsäure allein gekocht, so entsteht ausser den obigen Producten noch Tyrosin.

Die Albumine gehen sehr leicht in Fäulniss über, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser und Luft in Berührung sind. Kommen solche in Veränderung begriffene Albumine mit gewissen andern Stoffen in Berührung, so wird auch deren Zersetzung eingeleitet (Fermentwirkung).

Es ist bisher noch nicht gelungen die Albumine in chemisch reinem Zustand darzustellen; es kann daher auch ihre Zusammensetzung nicht durch chemische Formeln ausgedrückt werden. Sie enthalten, abgesehen von ungefähr 1 Procent Aschenbestandtheilen (Calciumphosphat und Eisenverbindungen) ungefähr 7 Procent Hydrium, 50 bis 54 Procent Carbon; 15 bis 17 Procent Nitrogen, etwa 25 Procent Oxygen und 1 bis 2 Procent Schwefel. —

Die Albumine sind für den thierischen und pflanzlichen Lebensprocess von hoher Wichtigkeit. Sie werden fast ausschliesslich in den Pflanzen gebildet und sind die Hauptnahrung der Thiere. Im Thierkörper erleiden sie nur Umwandlungen, werden organisirt, wieder zerstört und ausgeschieden.

Eiweiss, Albumin (im engern Sinne). Es ist ein wesentlicher Bestandtheil des Blutwassers, der Eier aller Thiere und verschiedener thierischer Flüssigkeiten: des Chylus, der Lymphe, ferner ist in den meisten Pflanzensäften Albumin enthalten. — Das lösliche Albumin erhält man, wenn man Hühnereiweiss mit Wasser verdünnt, die Lösung von den sich abscheidenden dünnen häutigen Zellmembranne abfiltrirt, und bei einer 50⁰ nicht übersteigenden Temperatur eindampft. Der Rückstand wird zur Entfernung des Fettes mit Alkohol und Aether ausgezogen. — Das unlösliche Albumin wird dargestellt, indem man das durch Kochen der Albuminlösung erhaltene Coagulum durch Wasser, Alkohol, Aether und salzsäure-haltiges Wasser erschöpft und den Rückstand trocknet.

Das eingetrocknete lösliche Albumin ist eine gelbliche, durchscheinende Masse, welche in Wasser zuerst aufquillt und sich dann löst. Die Lösung reagirt alkalisch und enthält mehrere Metallsalze (Kalium-, Natrium-, Calcium-

salze). Wird die Lösung mit Essigsäure vorsichtig neutralisirt und mit Wasser verdünnt, so scheidet sich der grösste Theil des Albumins aus, welcher in reinem Wasser nun nicht mehr löslich ist. Wird die Albuminlösung bis auf 75° erhitzt, so trübt sie sich zuerst und bald beginnt das Auftreten eines weissen, flockigen Coagulums von unlöslichem Albumin. Besonders vollständig ist die Coagulation, wenn stets so viel Essigsäure zugesetzt wird, dass die Lösung neutral bleibt. (Setzt man zu viel Essigsäure zu, so entsteht gar keine Coagulation). Das durch Erhitzen unlöslich gewordene Eiweiss ist in Wasser, Alkohol und Aether, sowie in unverdünnten Säuren unlöslich. Ausserdem werden die Albuminlösungen gefällt durch die meisten Metallsalze, so auch durch verdünnte Lösungen von Hydriumchlorür, -nitrat und -sulfat, sowie durch das monodige und tetrodige Hydriumphosphat. Die Hydriumsalze der Hydrocarbonradicale, namentlich Hydriumacetat, bewirken keine Fällung. Ferner werden die Albuminlösungen noch gefällt durch Weingeist und Kreosot. Das coagulirte Eiweiss wird durch concentrirte Lösung der Hydriumsalze wieder in Lösung übergeführt, aus solchen Lösungen wird es durch Kaliumferrocyanür gefällt. Mit löslichen Oxüren, z. B. Kaliumhydrat giebt es ebenfalls lösliche Verbindungen, beim Erwärmen entsteht in den Lösungen derselben Kaliumhydrat. Aus dieser Lösung fällen Säuren einen gelatinösen Körper (Proteïn).

Durch langes Kochen von Albumin mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht Tyrosin.

Fibrin: Blutfaserstoff. Es findet sich im gelösten Zustand im Blute, der Lymphe und in dem Chylus, so lange diese Flüssigkeiten noch keine Veränderungen erlitten haben. Die Eigenschaften des löslichen Fibrins sind nicht bekannt, da dasselbe, sobald es dem lebenden Organismus entzogen wird sich verändert und in die sogenannte unlösliche Modification übergeht.

Man erhält es am besten, indem man frisch gelassenes Blut so lange schlägt, bis die Ausscheidung des Faserstoffs erfolgt ist. Der Faserstoff enthält noch Blutkörperchen, von welchen er dadurch getrennt wird, dass man ihn in einen Lappen einbindet und so lange unter Wasser knetet, bis er farblos geworden ist. Er wird nun getrocknet, gepulvert und mit Weingeist, Aether und säurehaltigem Wasser ausgezogen.

Im feuchten Zustand ist der Faserstoff eine zäh-elastische Masse, in salzsäure-haltigem Wasser quillt er zu einer gallertartigen Masse auf ohne sich zu lösen, dagegen löst er sich in gewissen Salzen, namentlich in Salpeterlösung, wenn er mehrere Stunden bei 30 bis 40° damit digerirt wird.

Das Hydriummonoxyd wird durch das Fibrin sehr lebhaft zersetzt, wobei Oxygen unter Aufbrausen entweicht. —

Das Gerinnen des Fibrins kann durch verdünnte Lösung der Sulfate, Nitrate, Carbonate und Chlorüre der Metalle der Natriumgruppe verzögert oder ganz verhindert werden.

Syntonin: Muskelfibrin. Es ist der wesentliche Bestandtheil der Muskelfaser. Im feuchten Zustand ist es eine zäh-elastische, in Alkalien leicht lösliche Masse. Die Lösung in Kalkwasser gerinnt beim Erhitzen wie Albu-

min. — Auch in Essigsäure und in salzsäure-haltigem Wasser von $\frac{1}{10}$ Procent Säuregehalt löst sich das Sytonin. Um es darzustellen, wird Fleisch mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug filtrirt und die saure Flüssigkeit durch ein Alkali neutralisirt, wobei sich das Syntonin als Gallerte ausscheidet und sich nach und nach in weissen Flocken am Boden ansammelt. Sie werden abfiltrirt, gewaschen und mit Alkohol und Aether gereinigt.

Pflanzenfibrin. Dieser Stoff befindet sich besonders in den Früchten der Cerealien. Wird Mehl (am besten Weizenmehl), mit Wasser zu einem Teige angemacht, dann in einem Lappen unter Wasser so lange geknetet, bis das Stärkemehl und noch andere Stoffe entfernt sind, so hinterbleibt im Säckchen eine zäh-elastische gelblichgraue Masse, welche Kleber genannt wird. Dieser Kleber besteht aus einem in Alkohol löslichen eiweissartigen Körper, dem Pflanzenleim, und aus einem darin unlöslichen, dem Pflanzenfibrin.

Das Pflanzenfibrin ist eine grauweisse, elastische zähe Masse, und besitzt im Allgemeinen die Eigenschaft der Albumine.

Der Pflanzenleim ist eine in Alkohol lösliche, zähe, knetbare Masse, im Uebrigen nicht wesentlich von den Albuminen verschieden.

Caseïn: Käsestoff. Das Caseïn ist ein wesentlicher Bestandtheil der Milch, und zwar ist es darin in wässiger Lösnng enthalten.

Man erhält das Caseïn durch Verdunsten der Milch und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und Aether bis alles Fett entzogen ist. Hierauf wird der Rückstand in Wasser gelöst und daraus durch Alkohol niedergeschlagen. Das unlöstiche Caseïn erhält man durch Fällen des Caseïns aus abgerahmter Milch durch Essigsäure, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser nnd Behandeln mit Alkohol und Aether.

Das unter 50° getrocknete lösliche Caseïn ist eine gelbliche, durchscheinende, geruchlose Masse, welche sich in Wasser zu einer gelben, schleimigen Flüssigkeit löst und sehr schnell in Fäulniss übergeht. Beim Kochen gerinnt die Caseïnlösung nicht, in offenen Gefässen eingedampft überzieht sie sich mit einer weissen Haut, die sich nach dem Entfernen immer wieder erneuert, und als unlösliches Caseïn betrachtet wird (die gewöhnliche Milchhaut).

Die Lösung giebt mit vielen Salzen unlösliche Verbindungen, so auch mit denen des Hydriums; auch durch Hydriumsalze mit Hydrocarbonradicalen, z. B. Hydriumacetat, werden Niederschläge hervorgebracht. — Besonders ausgezeichnet ist das Verhalten der Caseïnlösung zu einem Theil des Kälbermagens, dem sogenannten Lab. Bringt man nämlich dieses in die Caseïnlösung, so geht das Caseïn in den unlöslichen Zustand über. Die Umwandlung geht besonders schnell bei 50° vor sich, und das Caseïn ist dadurch vor allen andern Albuminen ausgezeichnet. (Dieses Verhalten ist für die Käsebereitung von grosser Bedeutung).

Das unlösliche Caseïn bildet im frisch gefällten Zustand eine weisse flockige Masse; getrocknet ist es gelblich hornartig, in Wasser aufquellend.

Pflanzencaseïn: Legumin. In den Hülsenfrüchten (Erbsen etc.), in verschiedenen ölreichen Samen (Mandeln), findet sich ein Albumin, welches dem gewöhnlichen Caseïn in hohem Grade ähnlich ist. Es werden in seinen Lö-

sungen durch Lab, Essigsäure, Weingeist etc., wie in der Lösung des Caseïns Niederschläge hervorgebracht, ebenso gerinnt die Lösung beim Sieden nicht, sondern überzieht sich mit einer Haut. —

Man stellt es dar, indem man Erbsen, Bohnen oder Linsen in Wasser aufquellen lässt, hierauf zu einem Brei zerreibt, mit Wasser verdünnt, das Stärkemehl, die Membranen etc. sich absetzen lässt, und aus der decantirten Flüssigkeit das Albumin entweder durch Abdampfen oder durch Fällen mit Essigsäure für sich gewinnt.

Globulin: Blutcaseïn, Krystallin. Dieses Albumin ist ein wesentlicher Bestandtheil der Blutkügelchen und des Inhalts der Krystalllinse des Auges. — Es ist dem gewöhnlichen Albumin ähnlich, doch wird seine Lösung erst bei 90° coagulirt. Wird die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure versetzt, so erfolgt Trübung; durch Carbondioxyd wird die Lösung gefällt.

Hämatin: Blutfarbstoff. Findet sich in den Blutkörperchen neben dem Globulin. Man kennt nur die Eigenschaften des coagulirten, d. h. veränderten Hämatins. Es ist eine schwarzbraune, geschmack- und geruchlose Masse, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in alkalihaltigem und säurehaltigem Alkohol mit rother Farbe löslich, ebenso in wässriger Kalilauge mit dunkelblutrother Farbe löslich. Beim Verbrennen hinterlässt es eine Asche, welche an 10 Procent Eisenoxyd enthält.

S. An die Albumine sich direct anreihende Stoffe.

Knochenleim, Glutin. Die mit dem Namen Leim belegten Substanzen kommen nicht als solche im thierischen Organismus vor, sondern entstehen erst durch die Einwirkung von kochendem Wasser auf gewisse thierische Gewebe, die man eben deshalb die leimgebenden nennt. Diese sind die Knochenknorpel, die Sehnen, das Bindegewebe und das Gewebe der Hornhaut. Durch längeres Kochen gehen diese unter Verlust ihrer Structur und anderweitigen Umwandlungen in eine Lösung über, die beim Erkalten gallertartig erstarrt. —

Die reinen Sorten Leim erhält man, wenn man Bindegewebe, Kalbsfüsse, Hausenblase längere Zeit mit Wasser kocht, heiss filtrirt, und die beim Erkalten entstehende Gallerte mit kaltem Wasser auswäscht. Der gewöhnliche Leim wird durch Kochen von Knochen, Sehnen und Abfällen von Häuten etc. in den Leimsiedereien dargestellt. —

Der ganz reine Leim ist nahezu farblos, durchsichtig, elastisch und sehr spröde, geruch- und geschmacklos. Beim Erhitzen schmilzt er und liefert sehr verschiedene Zersetzungsproducte. In kaltem Wasser quillt der Leim auf, in warmem löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht. Schon 1 Procent Leim im Wasser ist zur Gallertbildung hinreichend. Durch andauerndes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft nach dem Erkalten zu gelatiniren. Alaunlösung, Silber-, Kupfer-, Blei-, Quecksilber- und Eisensalze geben mit dem Leim keine unlöslichen Ver-

bindungen. Gerbstoff geht mit dem Leim eine unlösliche Verbindung ein und bringt selbst in sehr verdünnten Leimlösungen einen Niederschlag hervor.

Bei Gegenwart von Wasser und Luft geht der Leim sehr schnell in Fäulniss über.

Mit Oxydationsmitteln behandelt liefert der Leim dieselben Producte, wie die Albumine. Mit Schwefelsäure und Alkalien giebt er Glycin (hiervon führt dieses die Namen Leimzucker und Glycocoll (Seite 785), und Leucin (Seite 794).

Eine Formel lässt sich für den Leim ebensowenig aufstellen, wie für die Albumine. Er enthält 7 Procent Hydrium, 51 Procent Carbon, 18 Procent Nitrogen, 0,5 Procent Schwefel und ungefähr 23 Procent Oxygen.

Ausser als Klebmittel findet der Leim noch zum Schönen (Klären) verschiedener, besonders gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten Verwendung.

Knorpelleim: Chondrin. Er bildet sich durch Kochen der permanenten (nicht verknöchernden) Knorpel, d. i. aus den Rippen-, Gelenkkopf-, Luftröhren- und Nasenknorpel, sowie aus den Knochenknorpeln vor ihrer Verknöcherung. — Die Lösung gelatinirt beim Erkalten wie die des gewöhnlichen Leims, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass die Lösung durch Essigsäure, Alaun, Bleiacetat und Ferridsulfat gefällt wird. Gegen Gerbstoff verhält er sich wie gewöhnlicher Leim. — Der Knorpelleim besteht aus 7 Procent Hydrium, 50 Procent Carbon, 14 Procent Nitrogen, 0,5 Procent Schwefel und ungefähr 29 Procent Oxygen. Beim Verbrennen hinterlässt er stets nicht unbedeutende Aschenbestandtheile.

Horn, Haare: Epidermis. Das Horn, die Haare, Wolle, Epidermis, Federn, Nägel und Hufe sind in ihrem chemischen Verhalten ziemlich ähnlich. In Alkalien lösen sie sich beim Kochen unter reichlicher Entwicklung von Ammoniak, und auf Zusatz von Essigsäure schlagen sich unter Entwicklung von Hydriumsulfür weisse Flocken nieder. Durch kochendes Wasser werden diese Stoffe nur wenig verändert, aber Wasser unter 8 Atmosphären Druck, löst einen grossen Theil derselben auf. Die Lösung riecht stark nach Hydriumsulfür, gelatinirt beim Erkalten nicht, und wird durch Bleiessig, Gerbstoff und concentrirte Säuren gefällt. Beim Verbrennen hinterlassen sie sämmtlich Aschenbestandtheile. Die Asche der Federn ist durch einen nicht unbedeutenden Gehalt an Siliciumdioxyd ausgezeichnet. — An Schwefel sind diese Stoffe sämmtlich reich; der Gehalt der Haare an Schwefel beträgt bis zu 5 Procent, der des Horns 3,4 Procent. Die procentische Zusammensetzung dieser Stoffe ist ungefähr folgende:

	Haare,	Horn,	Nägel,	Wolle.
Hydrium	6,4	6,7	6,8	7
Carbon	49,8	50,7	50,2	49,8
Nitrogen	17,1	17,3	16,9	17,7
Oxygen, Schwefel	26,7	25,3	26,1	25,5.

Fibroïn wird der Hauptbestandtheil der Seide und der sogenannten Herbstfäden genannt. Man erhält dasselbe durch Behandeln der Seide mit

Natronlauge. Der Rückstand ist Fibroïn. In kochenden Laugen ist es löslich, und wird daraus durch Wasser in Flocken gefällt. — Es besteht aus 6,5 Procent Hydrium, 48,6 Procent Carbon, 17,3 Procent Nitrogen und 27,2 Procent Oxygen.

Schleimstoff; ist in dem thierischen Schleim enthalten. Die Lösung gerinnt nicht beim Kochen, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Essigsäure bringt einen Niederschlag hervor, der im Ueberschuss nicht löslich ist. Mineralsäuren fällen den Schleim ebenfalls, doch ist der Niederschlag in überschüssiger Säure löslich. Er besteht ungefähr aus 1 Procent Hydrium, 52 Procent Carbon, 13 Procent Nitrogen und 28 Procent Oxygen.

Emulsin: Synaptase. Dieser Stoff findet sich in den süssen und bittern Mandeln. Es ist ein sehr wirksames Ferment. Die durch ihn bewirkte Zersetzung des Amygdalins und Salicins wurden weiter oben schon besprochen. Man erhält es, indem man durch Pressen vom Oel befreite süsse Mandeln mit Wasser digerirt, die Lösung zur Abscheidung des Legumins mit Essigsäure versetzt und aus dem Filtrat das Emulsin durch Alkohol fällt. Die wässrige Lösung wird durch Kochen und durch Säuren nicht gefällt. In der wässrigen Lösung tritt unter Bildung von Hydriumlactat bald Zersetzung ein. Beim Verbrennen hinterlässt das Emulsin 20 bis 30 Procent Calciumphosphat.

Diatase. Mit diesem Namen wurde das bei der Keimung der Gerstenkörner sich bildendende Ferment belegt, welches durch sein Vermögen die Stärke in Zucker überzuführen, besonders ausgezeichnet ist. In reinem Zustand ist die Diastase noch nicht bekannt. Ein Theil Diastase reicht hin um 2000 Thle. Stärke in Zucker überzuführen.

Hefe. Bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten bildet sich eine mikroskopische, aus einfachen Zellen bestehende Pflanze, welche die gewöhnliche Hefe darstellt und selbst die Eigenschaft besitzt, in verdünnten Zuckerlösungen, bei mittlerer Temperatur, die Spaltung des Zuckers in Alkohol und Carbondioxyd zu veranlassen. An den Hefezellen selbst ist die aus Cellulose bestehende Zellenwand und der eiweissartige Zelleninhalt zu unterscheiden. Wird die Hefe mit Kalilauge behandelt, so löst sich dieser auf und die Hefenhüllen bleiben ungelöst zurück. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist sie eine graulichweisse Masse. In Berührung mit Wasser und Luft geht sie sehr rasch in Fäulniss über.

T. Aus den eiweissartigen Stoffen durch den Lebensprocess der Thiere hervorgegangene Verbindungen.

Kreatin: $H_9C_4N_3O_2 + H_2O$ oder: $[C_8H_9N_3O_4 + 2\ HO]$. Es findet sich in der die Muskeln durchdringenden Flüssigkeit, im Blute, im Gehirn, im Harn und in der Amniosflüssigkeit. — Um es darzustellen, wird feinzerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser möglichst erschöpft, die Flüssigkeit zur Abscheidung des Albumins gekocht, das Filtrat mit Barytwasser versetzt (um die Phosphate auszuscheiden), die vom entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz verdunstet und zur Krystallisation der Ruhe überlassen.

Das Kreatin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen rhombischen Säulen, die bei 100° matt werden und 1 Mgt. Wasser verlieren. In kochendem Wasser leicht löslich; aus der gesättigten Lösung schiesst es in Krystallen an. In Alkohol unlöslich. Durch Behandeln mit Hydriumsalzen kann es unter Wasserverlust in Kreatinin übergeführt werden:

$$\underset{\text{Kreatin}}{H_9C_4N_3O_2} - H_2O = \underset{\text{Kreatinin.}}{H_7C_4N_3O}$$

Durch Kochen mit Barytwasser entsteht Sarkosin und Harnstoff:

$$\underset{\text{Kreatin}}{H_9O_4N_3O_2} \text{ u. } 2\,H_2O \text{ geb. } \underset{\text{Harnstoff}}{H_4N_2C\,O} \text{ u. } \underset{\text{Sarkosin.}}{H_7C_3N\,O_2}$$

Das Kreatin vereinigt sich mit Hydriumsalzen zu sauer schmeckenden, leicht löslichen Verbindungen.

Kreatinin: $H_7C_4N_3O$ oder: $[C_8H_7N_3O_2]$. Es ist ein steter Begleiter des Kreatins und kann, wie oben schon erwähnt, aus demselben dargestellt werden. Wird z. B. Kreatin mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade abgedampft, so entsteht Kreatininsulfat, und aus diesem wird dann durch Bariumcarbonat reines Kreatinin erhalten. Aus dem Harn erhält man Kreatinin, wenn man denselben zunächst mit Kalkmilch versetzt, das Filtrat im Wasserbade verdunstet und zu dem syrupartigen Rückstand Zinkchlorür setzt, wobei sich dann eine krystallinische Verbindung von Kreatinin-Zinkchlorür bildet. Diese wird mit Bleioxür gekocht und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand ist ein Gemenge von Kreatin und Kreatinin. Aus diesem kann das Kreatinin durch kochenden Weingeist ausgezogen werden.

Das Kreatinin krystallisirt in farblosen schiefen rhombischen Säulen, ist in Wasser und auch in siedendem Alkohol löslich. Aus diesem scheidet es sich jedoch beim Erkalten wieder aus. Aus Ammoniumsalzen entwickelt es Ammoniak, indem die entsprechenden Salze des Kreatinins entstehen. Mit Hydriumsalzen vereinigt es sich zu leicht krystallisirbaren Verbindungen.

Kreatininzinkchlorür: $H_7C_4N_3O, ZnCl$, wird in körnig krystallinischer Form erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von Kreatinin mit Zinkchlorür versetzt. — Wird diese Verbindung mit Ammoniumsulfür versetzt, so bildet sich Zinksulfür, Ammoniumchlorür und das Kreatinin geht unter Wasseraufnahme in Kreatin über. Auch in wässriger Lösung geht das Kreatinin beim längern Stehen in Kreatin über.

Sarkosin: $H_7C_3NO_2$ oder: $[C_6H_7NO_4]$; ist, wie oben schon bemerkt, ein Zersetungsprodukt des Kreatins. Es krystallisirt in graden, rhombischen Säulen, in Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer löslich. Seine wässrige Lösung besitzt einen süssen, scharfen Geschmack. Es vereinigt sich mit Säuren.

Guanin: $H_5C_5N_5O$ oder: $[C_{10}H_5N_5O_2]$. Das Guanin ist ein Bestandtheil des Guanos, einer Substanz, welche aus den Excrementen gewisser, an der Küste von Peru und Afrika sich aufhaltender Vögel hervorgegangen ist. Ausserdem ist es noch in den Excrementen der Spinnen aufgefunden worden.

Um das Guanin aus dem Guano abzuscheiden, wird derselbe mit Kalkmilch gekocht, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und der aus Guanin und

Harnsäure bestehende Niederschlag mit Salzsäure gekocht. Diese lässt die Harnsäure ungelöst, während sogenanntes salzsaures Guanin in Lösung geht. Letzteres, welches aus dieser Lösung in Krystallen erhalten werden kann, wird mit Ammoniak versetzt, wodurch Guanin in gelblichen Flocken niederfällt.

Das Guanin ist eine gelbliche, amorphe Masse, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, giebt mit Säuren und Alkalien lösliche Verbindungen.

Durch Oxydation mit Monokaliummanganat (übermangansaurem Kali) wird aus dem Guanin Hydriumoxalat, Harnstoff und ein anderer noch nicht näher untersuchter Körper erhalten.

Durch Behandeln mit Salpetersäure kann daraus Xanthin erhalten werden.

Xanthin: $H_4 C_5 N_4 O_2$ oder: $[C_{10} H_4 N_4 O_4]$. Findet sich in mehreren thierischen Geweben, namentlich in der Bauchspeicheldrüse, im Fleische, und wurde auch im Harn und gewissen Harnsteinen nachgewiesen. —

Es ist getrocknet ein gelblich weisses Pulver, in kaltem und kochendem Wasser sehr wenig löslich, in seinem chemischen Verhalten ist es dem Guanin ähnlich.

Cystin: $H_6 C_3 N S O_2$ oder: $[C_6 H_6 N S_2 O_4]$; wurde als Bestandtheil sehr selten vorkommender Blasensteine aufgefunden. Aus seiner ammoniakalischen Lösung krystallisirt es in mikroskopischen, wasserhellen sechsseitigen Blättchen. Es ist in Wasser und Weingeist unlöslich; giebt mit Säuren und Alkalien in Wasser lösliche Verbindungen.

Tyrosin: $H_{11} C_9 N O_3$ oder: $[C_{18} H_{11} N O_6]$. Dieser Stoff wurde in verschiedenen thierischen Geweben nachgewiesen, so in der Leber, der Bauchspeicheldrüse, der Milz und zwar stets in Begleitung von Leucin; ausserdem ist es noch in der Cochenille enthalten.

Das Tyrosin bildet sich neben dem Leucin bei der Behandlung der eiweissartigen Stoffe und ihrer Derivate, der Horngewebe etc. mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure.

Aus der heissen, wässrigen Lösung scheidet sich das Tyrosin in langen, dünnen glänzenden Nadeln aus. Mit Säuren und Alkalien giebt es lösliche Verbindungen.

Allantoin: $H_6 C_4 N_4 O_3$ oder: $[C_8 H_6 N_4 O_6]$. Diese Verbindung findet sich in der Allontoisflüssigkeit der Kühe und in dem Kälberharn. Ausserdem kann es aus der Harnsäure (siehe weiter unten), durch Oxydationsmittel erhalten werden. Am zweckmässigsten stellt man es aus dem Harne noch säugender Kälber dar, indem man ihn zur Syrupconsistenz verdunstet, und das nach einigen Tagen sich in Krystallen ausscheidende Allantoin durch Umkrystallisiren etc. reinigt. — Aus der wässrigen Lösung schiesst es in glänzenden, wasserhellen Krystallen an, auch in heissem Alkohol löslich. Wird das Allantoin mit Alkalien gekocht, so entstehen die entsprechenden Oxalate und Ammoniak: $H_6 C_3 N_4 O_3$ u. 4 K H O u. H_2O geb. 4 $H_3 N$ u. 2 $K_2 (C_2) O_4$. Mit Bleimonoxyd und Salpetersäure liefert es Harnstoff und ein noch wenig gekanntes Hydriumsalz (Allantoinsäure).

Harnstoff: Carbamid; Amidocarbonat oder besser Amidocarbonit:

$(H_2N)_2CO$. Der Harnstoff ist ein Bestandtheil des Harns aller Thiere, sowie vieler andern thierischen Flüssigkeiten, so findet er sich z. B. im Blute, im Fruchtwasser, in der Glasfeuchtigkeit des Auges u. s. w. —

Der Harnstoff kann auf verschiedene Weise künstlich dargestellt werden. Eine Methode wurde schon Seite 317 beim Carbonoxychlorid erwähnt, doch werden auf diese Weise immer nur sehr geringe Mengen erhalten. In jeder beliebigen Menge sehr einfach und sicher lässt sich dagegen dieser Stoff aus dem Ammoniumcyanat (Seite 746) gewinnen, indem sich die wässrige Lösung desselben beim Eindampfen einfach in Harnstofflösung umwandelt: $(H_4N), (CN)O \div (H_2N)_2CO$. — Ausserdem entsteht der Harnstoff noch durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylcarbonat: $(H_5C_2)_2C\dot{O}_3$ u. $2H_3N$ geb. $(H_2N)_2CO$ u. $2(H_5C_2)H, O$; durch Behandeln von Kreatin, Allantoin mit Alkalien, sowie aus Harnsäure durch Oxydationsmittel.

Am zweckmässigsten stellt man den Harnstoff dar, wenn man Kaliumcyanat mit Ammoniumsulfat in wässriger Lössung vermischt, die Lösung eindampft und aus dem Rückstand, welcher aus Kaliumsulfat und Harnstoff besteht, letzteren durch kochenden Alkohol auszieht. Aus dieser Lösung schiesst er dann in schönen Krystallen an.

Aus dem Harn gewinnt man den Harnstoff, wen man ihn bis zur Trockne verdampft den Rückstand mit Alkohol extrahirt und den daraus auskrystallisirten Harnstoff durch Umkrystallisiren reinigt.

Der Harnstoff krystallisirt in langen, farblosen Prismen, ist geruchlos und schmeckt wie Salpeter. Bei 120° schmilzt der Harnstoff und erstarrt beim Wiedererkalten krystallinisch. In höherer Temperatur wird er unter Ammoniakentwicklung zersetzt, der Rückstand besteht aus Hydriumcyanat (Seite 747). In Wasser sehr leicht löslich; auch in 5 Gwthn. kaltem Alkohol, leichter in heissem löslich; in Aether unlöslich. Die Lösungen reagiren neutral. — Der Harnstoff geht sowohl mit Oxüren als Salzen Verbindungen ein.

Harnstoffnitrat: $H, (H_2N)_2CO, NO_3$; salpetersaurer Harnstoff: $[C_2H_4N_2O_2, HO, NO_5]$. Wird eine nicht zu verdünnte Lösung von Harnstoff mit Hydriumnitrat versetzt, so scheidet sich diese Verbindung in weissen, glänzenden Schuppen aus. In Wasser ziemlich leicht löslich, bei Gegenwart von Hydriumnitrat aber nur wenig löslich. — Durch Behandeln mit Bariumcarbonat, wird daraus unter Bildung von Bariumnitrat reiner Harnstoff gewonnen.

Harnstoffoxalat: $(H(H_2N)_2CO))_2 (C_2) O_4 + 2H_2O$, oxalsaurer Harnstoff: $[2(C_2H_4N_2O_2, HO) C_4O_6 + 4HO]$. Diese Verbindung scheidet sich in glänzenden, farblosen Krystallen aus, die in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich sind.

Harnstoff-Silbernitrat: $Ag(H_2N)_2CO, NO_3$, salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff: $[C_2H_4N_2O_2 + AgO, NO_5]$; scheidet sich in grossen, rhombischen Prismen beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und Silbernitrat aus. — Aehnliche Verbindungen des Harnstoffs entstehen mit Magnium-, Calcium- und Natriumnitrat.

Harnstoff-Natriumchlorür: $Na(H_2N)_2CO, Cl + H_2O$; Chlor-

natrium-Harnstoff: $[C_2 H_4 N_2 O_2 + NaCl + 2 HO]$; scheidet sich in glänzenden rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz ab. (Hier sei bemerkt, dass die Anwesenheit einer geringen Menge Harnstoff in Kochsalzlösungen bewirkt, dass das Kochsalz nicht in Würfeln, sondern in Oktaëdern anschiesst.)

Versetzt man eine mit Kalilauge alkalisch gemachte Harnstofflösung mit Hydrargidnitrat, so entsteht ein blendend weisser, fast unlöslicher Niederschlag von Harnstoff-Hydragidoxür: $(H_2N)_2 CO + 2 Hg_2O$; (Harnstoff-Quecksilberoxyd: $[4 Hg O + C_2 H_4 N_2 O_2]$). (Auf dieser Reaction beruht eine Methode der Bestimmung des Harnstoffgehaltes im Harn). Versetzt man statt mit Nitrat mit dem Chlorür, so entsteht ein körniger, gelb gefärbter Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch die Formel: $2 (H_2N)_2 CO + 3 Hg_2O$ gegeben ist. — Feuchtes Silberoxür giebt in einer Harnstofflösung eine graue, krystallinische Masse von Harnstoff-Silberoxür: $2 (H_2N)_2 CO + Ag_2O$.

Versetzt man eine reine Harnstofflösung mit Hydrargidnitrat (salpetersaurem Quecksilberoxyd), so entsteht ein weisser, flockiger Niederschlag, der aber je nach der Concentration der Lösungen, eine verschiedene Zusammensetzung hat.

Von den zahlreichen Zersetzungsproducten des Harnstoffs mögen folgende erwähnt sein. Wird der Harnstoff bis über 150° erhitzt, so spaltet er sich in Ammoniak und Hydriumcyanurat: $3 (H_2N)_2 CO$ geb. $H_3 (C_3 N_3) O_3$ u. $3 H_3 N$. Gleichzeitig finden aber noch andere Zersetzungen statt, so dass der Rückstand ausser dem Cyanurat noch Ammelid: $H_4 C_3 N_4 O_2$ und Biuret: $H_5 C_2 N_3 O_2$ enthält. — Durch Aufnahme von Wasser geht der Harnstoff sehr leicht in Ammoniumcarbonat über: $(H_2N)_2 CO$ u. $2 H_2O$ geb. $(H_4N)_2 C O_3$. Durch Behandeln mit Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von Carbondioxyd Ammoniumsulfat; beim Erhitzen mit Kaliumhydrat entsteht Kaliumcarbonat und Ammoniak. In Berührung mit faulenden Stoffen geht er in Ammoniumcarbonat über (daher verschwindet in faulendem Harn der Harnstoff sehr rasch, sowie sein ammoniakalischer Geruch durch die Zersetzung des Harnstoffs bedingt ist). Auch die reine wässrige Lösung erfährt beim langen Kochen diese Umwandlung. Erhitzt man die wässrige Lösung in zugeschmolzenen Glasröhren bis auf 240°, so geht diese Umwandlung rasch von statten. — Leitet man in eine Harnstofflösung die Dämpfe von Nitrogentrioxyd, so entsteht Carbondioxyd, Nitrogen und Wasser: $(H_2N)_2 CO$ u. $N_2 O_3$ geb. $C O_2$ u. $4 N$ u. $2 H_2O$.

Sogenante zusammengesetzte Harnstoffe.

Stellt man statt gewöhnlichem Ammoniumcyanat ein Cyanat dar, in welchem 1 oder mehrere Mgte. Hydrium des Ammoniums durch elektropositive Hydrocarbonradicale ersetzt sind, so entstehen beim Eindampfen die entsprechenden Harnstoffe (Amidocarbonite):

$((H_3\ C)\ H_3\ N)\ (C\ N)\ O \div ((H_3\ C)\ H,\ N)\ H_2N,\ C\ O$
Methylharnstoff

$((H_5\ C_2)\ H_3\ N)\ (C\ N)\ O \div ((H_5\ C_2)\ H,\ N)\ H_2N,\ C\ O$
Aethylharnstoff

$((H_{11}C_5)\ H_3\ N)\ (C\ N)\ O \div ((H_{11}C_5)\ H,\ N)\ H_2N,\ C\ O$
Amylharnstoff.

Dieselben Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden Cyanate:

$H_3\ C,\ (C\ N)\ O$ u. $H_3N \div ((H_3\ C)\ H,\ N)\ H_2N,\ C\ O$

$H_5\ C_2\ (C\ N)\ O$ u. $H_3N \div ((H_5.\ C_2)\ H,\ N)\ H_2N,\ C\ O$

$H_{11}C_5\ (C\ N)\ O$ u. $H_3N \div ((H_{11}C_5)\ H,\ N)\ H_2N,\ C\ O.$

Versetzt man diese Cyanate statt mit Ammoniak mit Methylamin, Aethylamin etc., so entstehen Harnstoffe, in welchen 2 Mgte. Hydrium durch Hydrocarbonradicale ersetzt sind, z. B.:

$H_3C,\ (CN)\ O$ u. $(H_3\ C)\ H_2,\ N \div (H_3\ C)_2N,\ H_2N,\ C\ O$ oder: $((H_3C)\ H,\ N)_2C\ O$
Methylcyanat Methylamin Dimethylharnstoff.

Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen dargestellt: Dimethylharnstoff: $((H_3\ C)\ H,\ N)_2\ C\ O$; Methyl-Aethylharnstoff: $((H_3\ C)\ H,\ N)\ ((H_5C_2)\ H,N)$, $C\ O$; Aethyl-Amylharnstoff: $((H_5C_2)\ H,\ N)\ ((H_{11}\ C_5)\ H,\ N)\ C\ O$; Phenylharnstoff: $((H_5\ C_6)\ H,\ N)\ (H_2\ N),\ C\ O$; Diallylharnstoff (Sinapolin): $((H_5C_3)_2N)\ (H_2N),\ C\ O$; Diphenylharnstoff (Flavin): $((H_5C_6)\ H,\ N)_2\ C\ O$.

Urate: $Me_2\ (H_2\ C_5N_4\ O_3)$; harnsaure Salze: [$2\ Me\ O,\ C_{10}\ H_2N_4O_4$]. Diese Salze finden sich im thierischen Organismus sehr verbreitet, und bilden einen wesentlichen Bestandtheil des Harns der meisten Thiere. Vorzugsweise treten sie bei den Fleisch- und Körnerfressern auf, während sie bei den Grasfressern mehr durch Hippurate vertreten sind. Besonders reich daran sind die Excremente der Schlangen (sie bestehen im Wesentlichen aus Ammoniumurat) und Vögel (manche Guanoarten sind sehr reich an Uraten).

Hydriumurat: $H_2\ (H_2\ C_5\ N_4\ O_3)$; Harnsäure: [$2\ H\ O,\ C_{10}\ H_2\ N_4\ O_4$]. Dieses Salz scheidet sich häufig aus dem frischen Harn in Krystallen aus. Zuweilen geht diese Ausscheidung schon in der Harnblase vor sich und giebt dann zur Entstehung von Harnsteinen Veranlassung.

Man stellt das Hydriumurat am zweckmässigsten aus Schlangenexcrementen dar, die vorzugsweise aus Ammoniumuraten bestehen. Man behandelt sie mit siedender Kalilauge bis alles Ammoniak ausgetrieben ist und leitet dann durch die filtrirte Lösung von Kaliumurat einen Strom von Carbondioxyd. Das sich ausscheidende, sehr wenig lösliche Kalium-Hydriumurat wird abfiltrirt, ausgewaschen und durch Hydriumchlorür in Hydriumurat übergeführt. (Auf ganz ähnliche Weise lassen sich aus manchen Guanoarten grosse Mengen Kaliumurat erhalten.)

Das Hydriumurat wird auf diese Weise als weisses, lockeres, krystallinisches Pulver erhalten, es ist geruch- und geschmacklos und ist in Wasser äusserst wenig löslich.

Kaliumurat: K_2 (H_2 C_5 N_4 O_3); neutrales harnsaures Kali: [2 *K O*, C_{10} H_2 N_4 O_4]. Wird durch Eintragen von Harnsäure in Kalilauge erhalten. Aus der Lösung kann bei abgehaltener Luft das Salz in feinen Krystallnadeln erhalten werden; in 44 Thln. Wasser löslich.

Durch Behandeln der Lösung mit Carbondioxyd entsteht ein Niederschlag von Kalium-Hydriumurat: K H (H_2 C_5 N_4 O_3). In 800 Thln. kalten Wassers löslich.

Ammonium-Hydriumurat: (H_4N) H, (H_2 C_5 N_4 O_3); saures harnsaures Ammoniumoxyd: [H_4 *N*, *O*, *H O*, C_{10} H_2 N_4 O_4[. Man erhält es in nadelförmigen Krystallen durch Uebergiessen von Hydriumurat mit Ammoniak; es braucht 1600 Thle. Wasser zur Lösung. Es bildet den Hauptbestandtheil der Schlangenexcremente, einen wesentlichen Bestandtheil des Guanos und scheidet sich häufig als Harnsediment ab.

Derivate des Hydriumurats. Wird das Hydriumurat bis zur Zersetzung erhitzt, so entwickelt sich daraus Ammoniumcarbonat, Hydriumcyanür und Hydriumcyanat etc. mit Hinterlassung einer nitrogenhaltigen Kohle. Mit Kaliumhydrat geschmolzen, liefert es unter Entwicklung von Ammoniak, Kaliumoxalat. — Wird das Hydriumurat mit Hydriumnitrat behandelt, so bildet sich ein neuer Körper, Alloxan, und Harnstoff. Dieser letztere wird aber zum Theil durch das zugleich auftretende Nitrogentrioxyd in Carbondioxyd, Nitrogen und Wasser übergeführt, wie aus folgenden Gleichungen hervorgeht:

H_2 (H_2 C_5 N_4 O_3) u. O u. H_2O geb. $(H_2N)_2$ CO u. H_2 C_4 N_2 O_4 (Alloxan).
$(H_2N)_2$ CO u. N_2O_3 geb. CO_2 u. 4 N u. 2 H_2O.

Alloxan: H_2 C_4 N_2 O_4 oder; [C_8 H_2 N_2 O_8]. Trägt man in Hydriumnitrat nach und nach Hydriumurat ein, so entsteht unter Aufbrausen und Erwärmung eine klare Lösung, aus welcher sich diese Verbindung in durchsichtigen Krystallen ausscheidet. Man erhält dieselbe durch Behandeln des Hydriumurats mit Kaliumchlorat und Hydriumchlorür. Löst man das Alloxan in warmem Wasser auf, so schiesst es aus der concentrirten Lösung mit 4 Mgtn. Krystallwasser in grossen Rhomboëdern an. (Von der wässrigen Lösung wird die Haut roth gefärbt.) —

Wird das Alloxan mit Barytwasser, Kali- oder Natronlösung behandelt, so entstehen Salze der generellen Formel: Me_2 (H_2 C_4 N_2 O_5), welche Alloxanate oder alloxansaure Salze genannt werden. Das Bariumalloxanat tritt in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen auf. Durch Wechselwirkung desselben mit Hydriumsulfat erhält man das Hydriumalloxanat: H_2 (H_2 C_4 N_2 O_5), welches beim Verdunsten seiner Lösung in weissen Nadeln krystallisirt.

Wird das Alloxan mit Hydriumnitrat erhitzt, so geht daraus unter Entwicklung von Carbondioxyd ein neues Hydriumsalz:

Hydriumparabanat: H_2 (C_3 N_2 O_3) oder Parabansäure: [C_6 H_2 N_2 O_6] hervor. Es krystallisirt aus der concentrirten Lösung in farblosen, dünnen sechsseitigen Säulen. In Wasser sehr leicht löslich.

Kocht man die Lösung von Ammoniumparabanat mit Wasser, so erleidet

das Salz eine Umwandlung, und aus der Lösung schiessen Krystalle der Formel: $(H_4N)(H_3C_3N_2O_4)$ an. Wir nennen sie Ammoniumoxalurat. Wird die Lösung derselben mit Hydriumchlorür versetzt, so scheidet sich Hydriumoxalurat: $H(H_3C_3N_2O_4)$ oder Oxalursäure: $[C_6H_4N_2O_8]$ aus. Wird dieses Salz längere Zeit mit Wasser gekocht, so liefert es unter Aufnahme von Wasser Hydriumoxalat und Harnstoff:

$$H(H_3C_3N_2O_4) \text{ u. } H_2O \text{ geb. } H_2(C_2)O_4 \text{ u. } (H_2N)_2CO.$$

Leitet man in eine Lösung von Alloxan zuerst Schwefeldioxyd, versetzt sie darauf mit Ammoniumcarbonat, und unterhält das Kochen noch einige Zeit, so scheiden sich beim Erkalten prächtig perlmutterglänzende kleine Krystallschuppen ab, deren Zusammensetzung durch die Formel: $2H_4N + H_3C_4N_3O_4 + SO_2$ gegeben ist. Die Verbindung wird thionursaures Ammoniak genannt. Wird die Lösung derselben mit Bleiacetat versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag von Bleithionurat, welcher mit Hydriumsulfür behandelt Hydriumthionurat: $H_2(H_3C_4N_3O_4, SO_2)$ oder Thionursäure: $[C_8H_5N_3O_8, 2SO_2]$ liefert. Dieses Salz krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in farblosen Nadeln.

Erhitzt man die Lösung des Hydriumthionurats zum Kochen, so entsteht unter Aufnahme von Wasser Uramil: $H_5C_4N_3O_3$ und Hydriumsulfat: $H_2(H_3C_4N_3O_4, SO_2)$ u. H_2O geb. $H_5C_4N_3O_3$ u. H_2SO_4. Das Uramil scheidet sich bei dem Erkalten als ein aus kleinen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes Pulver aus, in kaltem Wasser unlöslich und auch in kochendem nur wenig löslich. Durch Hydriumnitrat wird es in Alloxan und Ammoniak übergeführt: $H_5C_4N_3O_3$ u. O geb. $H_2C_4N_2O_4$ u. H_3N.

Alloxantin: $H_4C_8N_4O_7 + 3H_2O$ oder: $[C_8H_2N_2O_7 + 3HO]$. Diese Verbindung geht aus dem Alloxan hervor, wenn dasselbe mit Reductionsmitteln behandelt wird, z. B. mit Zinnchlorür, mit Zink und Hydriumchlorür, am besten aber eignet sich dazu das Hydriumsulfür (zugleich findet Abscheidung von Schwefel statt).

Es entsteht auch unmittelbar aus Harnsäure, wenn diese mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird.

Durch Oxydationsmittel kann es wieder in Alloxan übergeführt werden. — Es krystallisirt in farblosen, schiefen, vierseitigen Säulen, die in kaltem Wasser schwierig, etwas leichter in kochendem löslich sind. Auf Zusatz von Ammoniumchlorür färbt sich die Lösung des Alloxantins anfangs roth, und scheidet Uramil ab, während Alloxan in Lösung bleibt: $H_4C_8N_4O_7$ u. H_4N, Cl geb. $H_5C_4N_3O_3$ u. $H_2C_4N_2O_4$ u. $H\,Cl$.

Wird die kochende Alloxantinlösung mit Hydriumsulfür behandelt, so scheidet sich abermals Schwefel ab und in der Flüssigkeit befindet sich Hydriumdialurat: $H(H_3C_4N_2O_4)$ oder Dialursäure: $[C_8H_4N_2O_8]$.

Die Lösung giebt auf Zutatz von Ammoniumcarbonat Krystalle von Ammoniumdialurat. Wird dieses mit Hydriumchlorür versetzt, so scheidet sich Hydriumdialurat in farblosen Krystallen aus.

Kocht man Bariumalloxanat in concentrirter Lösung für sich, so scheidet sich beim Concentriren Bariummesoxalat: $Ba_2(C_3)O_5$ in Krystallblättern ab,

während sich in der Mutterlauge Harnstoff befindet. — Durch Behandeln des Bariummesoxalats mit Hydriumsulfat kann das Hydriummesoxalat: $H_2(C_3)O_5$ (die Mesoxalsäure) in Krystallen erhalten werden.

Murexid: $H_6C_6N_5O_4$ oder: $[C_{12}H_6N_5O_8]$. Dieser Körper entsteht aus den vorhergehenden Verbindungen auf mannichfache Weise. Die am genauesten bekannten Bildungsarten sind: 1) Aus Uramil, durch Erhitzen desselben mit Quecksilberoxyd und Wasser, wobei eine tief purpurrothe Lösung entsteht, aus welcher das Murexid beim Erkalten auskrystallisirt. 2) Aus Uramil, durch Auflösen in heissem Ammoniak und Aussetzen an die Luft oder durch Zusatz von Alloxan. 3) Aus Alloxantin, dessen siedendheiss gesättigte Lösung mit überschüssigem Ammoniak und gleich darauf mit dem halben Volum einer kalt gesättigten Alloxanlösung versetzt wird. 4) Aus Harnsäure; sie wird mit verdünnter Salpetersäure so lange behandelt, bis Lösung erfolgt, die Auflösung bis zum anfangenden Rothwerden abgedampft, dann noch heiss mit Ammoniak gesättigt und mit $\frac{1}{2}$ Volum heissem Wasser verdünnt. In allen diesen Fällen färben sich die Flüssigkeiten, sobald das Murexid gebildet wird undurchsichtig purpurroth. — Das Murexid krystallisirt in kleinen, 4seitigen Prismen von lebhaft metallischglänzender grüner Farbe, ganz ähnlich der der Goldkäfer. Sie sind mit rother Farbe durchscheinend und geben ein rothes Pulver. In kaltem Wasser wenig löslich, die Lösung hat aber dennoch eine tief purpurrothe Farbe. Kali giebt damit eine blaue Färbung. (Auf der Hervorbringung von Murexid beruht eine sehr empfindliche Probe zum Nachweis der Urate. Man versetzt den zu untersuchenden Stoff mit etwas Salpetersäure, dampft zur Trockne ab und benetzt nun mit einem Tropfen Ammoniak. Das Auftreten der Purpurfarbe zeigt mit Sicherheit an, dass Urate zugegen waren. Noch empfindlicher wird die Probe, wenn man mit einem mit Kali befeuchteten Glasstab den mit Ammoniak benetzten Rückstand berührt, wodurch er intensiv blau gefärbt wird).

Hydriuminosinat: $H_2(H_{12}C_{10}N_4O_{11})$; Inosinsäure: $[HO, C_{10}H_6N_2O_{10}]$. Dieses Salz findet sich im Muskelsafte. Es ist nicht krystallisirbar, in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Beim längern Sieden der Lösung wird es zersetzt. Das Bariuminosinat: $Ba_2(H_{12}C_{10}N_4O_{11}) + 7H_2O$ krystallisirt in 4seitigen, perlmutterglänzenden Blättchen. Man erhält dieses Salz auf Zusatz von Alkohol aus der Mutterlauge des Kreatins, welches unter Anwendung von Baryt aus Fleischsaft dargestellt wird.

Hydriumhippurat oder **Hippursäure:** (siehe Seite 811).

Gallenbestandtheile. An wesentlichen Bestandtheilen enthält die Galle verschiedene Natriumsalze: Natriumglykocholat, Natriumtaurocholat (die Schweinsgalle Natriumhyoglykocholat), eine geringe Menge Schleim, einen noch wenig gekannten Farbstoff, verschiedene Salze der Acetylreihe, Cholestearin und verschiedene nicht näher bestimmbare extractartige Materien.

Hydriumglykocholat: $H(H_{42}C_{26}NO_6)$; Glykocholsäure: $[HO, C_{52}H_{42}NO_{11}]$. Man erhält dieses Salz am einfachsten, wenn man Ochsengalle mit Bleizucker fällt und den Niederschlag von Bleiglykocholat mit Hydrium-

sulfür behandelt. — Das Hydriumglykocholat erscheint in sehr weissen, feinen Nadeln, die zusammengedrückt eine seidenglänzende Masse bilden. In kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich; in Alkohol leicht löslich, dagegen wenig löslich in Aether. Mit Schwefelsäure und Zucker versetzt, giebt sie eine intensiv purpurroth gefärbte Flüssigkeit. (Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart von Gallenbestandtheilen nachzuweisen.)

Wird das Hydriumglykocholat längere Zeit mit Barytwasser gekocht, so entsteht daraus unter Wasseraufnahme Glycin (Hydriumamidoacetat Seite 785) und ein neues Salz: Bariumcholat:

$$H\,(H_{42}\,C_{26}\,N\,O_6)\text{ u. }Ba\,H\,O\text{ geb. }Ba\,(H_{39}\,C_{24}\,O_5)\text{ u. }H\,(H_2\,(H_2\,N)\,O_2)\,O_2$$

Hydriumglykocholat — Bariumcholat — Glycin.

Wird die Lösung des Hydriumglykocholats längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht, so bildet sich ebenfalls Glycin und ein anderes Hydriumsalz: Hydriumcholoïdinat:

$$H\,(H_{42}\,C_{26}\,N\,O_6)\text{ u. }H_2\,S\,O_4\text{ geb. }H\,(H_{37}\,C_{24}\,O_4)\text{ u. }((H_5\,C_2\,N\,O_2)\,H)\,H,\,S\,O_4$$

Hydriumglykocholat — Hydriumcholoïdinat — Glycinsulfat.

Natriumglykocholat: Na $(H_{42}\,C_{26}\,N\,O_6)$; ist ein Bestandtheil der Galle, in Wasser löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich auf Zusatz von Aether in langen glänzenden, strahlenförmig gruppirten Nadeln aus. —

Die Glykocholate der Natrium- und Calciumgruppe sind in Wasser löslich; die der übrigen Metalle fast sämmtlich unlöslich.

Hydriumtaurocholat: H $(H_{44}\,C_{26}\,N\,S\,O_7)$ oder Taurocholsäure: $[HO,\ C_{52}\,H_{44}\,NO_{13}\,S_2]$. Am zweckmässigsten erhält man dieses Salz, wenn man frische Ochsengalle zuerst mit Bleiacetat versetzt, wodurch sich, wie oben schon bemerkt, Bleiglykocholat als amorpher Niederschlag abscheidet, und die davon getrennte Flüssigkeit nun mit Tribleiacetat (Bleiessig) und Ammoniak versetzt. Der hierdurch entstehende Niederschlag von Bleitaurocholat wird nun durch Hydriumsulfür in das Hydriumtaurocholat übergeführt. — Das Hydriumtaurocholat ist ein weisser, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslicher Körper von intensiv bitterm Geschmack, in Aether unlöslich. Unter gewissen Umständen kann es in Krystallen erhalten werden. — Mit Barytwasser gekocht liefert es Taurin und Bariumcholat:

$$H\,(H_{44}\,C_{52}\,N\,S\,O_7)\text{ u. }Ba\,H,\,O\text{ geb. }Ba\,(H_{39}\,C_{24}\,O_5)\text{ u. }H_7\,C_2\,N\,S\,O_3$$

Hydriumtaurocholat — Bariumcholat — Taurin.

Mit Hydriumsalzen in wässriger Lösung behandelt liefert es Taurin und Hydriumcholoïdinat. Mit Schwefelsäure und Zucker giebt dieses Salz, wie alle Taurocholate eine purpurrothe Flüssigkeit.

Die Taurocholate der Natrium- und Calciumgruppe sind in Wasser und Alkohol löslich. Das Kalium- und Natriumtaurocholat geht längere Zeit mit Aether in Berührung in den krystallisirbaren Zustand über. Die Taurocholate der übrigen Metalle sind meist in Wasser unlöslich. — Das Natriumtaurocholat wurde als Bestandtheil der Ochsengalle, der Galle des Menschen,

Fuchses, des Hammels, Hundes, Wolfs, der Ziege, verschiedener Vögel und Fische, sowie in der der Schlangen aufgefunden. —

Wenn man frische Galle im Wasserbade zur Trockne abdampft, dann unter der Luftpumpe auf warmem Sand vollständig entwässert, und nun mit Alkohol auszieht, so hinterbleibt der Gallenschleim ungelöst und kann durch Filtriren entfernt werden. Wird das Filtrat nun mit Thierkohle entfärbt, so enthält es ausser Natriumglykocholat und -taurocholat nur noch Fett und einige andere anorganische Salze. Versetzt man diese Lösung nun mit Aether, so scheidet sich eine zähe, amorphe Masse aus, welche nach und nach krystallinisch wird und aus einem Gemenge von Natriumglykocholat und -traurocholat besteht. Hat man nicht zu viel Aether zugesetzt, so befindet sich in der Lösung noch Natriumglykocholat, welches nun für sich ganz rein gewonnen werden kann. Man versetzt zu dem Ende die Lösung von Neuem mit so viel Aether, bis sie sich trübt, und überlässt sie nun der Ruhe, während welcher sich das Natriumsalz in schönen Krystallbüscheln an der Gefässwandung ansetzt. Diese Operation wird so lange wiederholt, bis keine Trübung mehr erfolgt. —

Wird die Lösung des Gemenges von Natriumglykocholat und -traurocholat mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie stark milchig geworden ist, so scheidet sich beim ruhigen Stehen Hydriumglykocholat in Krystallnadeln aus. In Lösung bleibt Hydriumtraurocholat —

Hydriumcholat: H $(H_{39}C_{24}O_5)$; Cholsäure auch Cholalsäure: $[C_{48}H_{40}O_{10}]$. Am besten erhält man dieses Salz durch Kochen des Hydriumglykocholats oder -taurocholats mit Barytwasser und Versetzen der Lösung mit einem Hydriumsalz. — Das Salz krystallisirt in farblosen, bald undurchsichtig werdenden Krystallen, schmeckt intensiv bitter; im Wasser nur wenig löslich, dagegen ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Gegen Zucker und Schwefelsäure verhält es sich ebenso wie die Glykocholate und Taurocholate.

Die Cholate der Natriumgruppe sind in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer oder unlöslich.

Beim Erhitzen bis auf 200° verwandelt sich das Hydriumcholat in

Hydriumcholoïdinat: H $(H_{37}C_{24}O_4)$ oder Choloïdinsäure: $[C_{48}H_{38}O_8]$. Es unterscheidet sich nach seiner Zusammensetzung von dem vorigen Salz durch ein Minus von 1 Mgt. Wasser, und tritt auch beim Erhitzen von Glykocholaten und Taurocholaten mit verdünnter Schwefelsäure auf.

Es ist eine amorphe, in kochendem Wasser schmelzbare Masse, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, dagegen in Aether wenig löslich. —

Wird das Salz anhaltend mit Salzsäure gekocht, oder für sich auf 300° erwärmt, so verwandelt es sich in

Dyslysin: $H_{36}C_{24}O_3$. Es ist diess ein amorpher, in Wasser und Alkohol unlöslicher, in Aether wenig löslicher Körper und gegen Reagentien sehr indifferent. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, liefert er wieder Kaliumcholoïdinat.

Wird Hydriumcholat oder -choloïdinat mit Salpetersäure behandelt, so

entsteht Hydriumacetat, -valerat, -caprylat, -caprinat und -oxalat, sowie noch viele andere Verbindungen.

Hydriumhyoglykocholat: H $(H_{42}C_{27}NO_5)$. Das entsprechende Natriumsalz findet sich in der Schweinsgalle. Das Hydriumsalz ist eine harzartige, in kochendem Wasser schmelzende Masse, leicht in Alkohol löslich aber unlöslich in Wasser und Aether. Mit Säuren und Alkalien liefert es Glycin und

Hydriumhyocholat: H $(H_{39}C_{25}O_4)$; krystallisirt in kleinen Warzen, in Alkohol und Aether löslich. Die Hyocholate der Natriumgruppe sind in Wasser löslich. Ausserdem findet sich in der Schweinsgalle in geringer Menge, noch ein dem Natriumtaurocholat entsprechendes Hyotaurocholat.

Cholestearin: $H_{44}C_{26}O$ oder: $[C_{52}H_{44}O_2]$. Diese Verbindung ist ein Bestandtheil der Galle der höhern Thierklassen. Zuweilen findet sich das Cholestearin in der Gallenblase oder den Gallengängen in grössern, compacten Massen, sogenannte Gallensteine bildend; ausserdem findet es sich im thierischen Organismus sehr verbreitet, im Gehirn, Rückenmark, im Blute und in vielen krankhaften Gebilden. — Am zweckmässigsten stellt man diesen Körper aus den Cholestearin-Gallensteinen dar. Dieselben werden zerkleinert und mit kochendem Alkohol ausgezogen. Aus der kochendheiss filtrirten Lösung krystallisirt das Cholestearin beim Erkalten aus und wird, wenn nöthig, durch Umkrystallisiren gereinigt. —

Das Cholesterin krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen. Es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt bei 145° und sublimirt bei 360°. In Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol löslich, scheidet sich beim Erkalten wieder aus; in Aether ist es löslich. Galle nimmt davon auf, so auch Seifenlösungen und fette Oele. — In seinem chemischen Verhalten zeigt es manche Eigenschaften eines Hydrats, wesshalb man ihm die Formel: H $(H_{43}C_{26})$, O beilegen könnte. Man will dadurch, dass man Cholestearin mit Hydriumsalzen der Acetylreihe in Röhren einschloss und auf 200° erhitzte, die entsprechenden Salze erhalten haben.

Mit Salpetersäure destillirt liefert das Cholestearin neben mehreren Hydriumsalzen der Acetylreihe Hydriumcholestearinat: H $(H_9C_8O_5)$, welches unter den gleichen Bedingungen auch aus den oben erwähnten Salzen der Galle erhalten wird.

U. Fäulniss und Verwesung.

Die Thiere und Pflanzen erleiden nach ihrem Tode unter gewöhnlichen Umständen eine verhältnissmässig sehr rasche Veränderung, sie gehen in Fäulniss über. Die Hauptbedingungen zum Eintreten der Fäulniss ist Gegenwart von Wasser und gewöhnliche atmosphärische Luft. Durch Luft, welche durch glühende Röhren geleitet oder durch Baumwolle filtrit wurde, so wie durch ganz reines Oxygen wird die Gährung nicht eingeleitet. Es geht hieraus hervor, dass nur die in der Luft schwebenden organisirten Wesen, gleichgültig, ob noch lebend oder abgestorben, und selbst in Umwandlung begriffen, als die Erreger der Fäulniss zu betrachten sind. Ist die Fäulniss jedoch einmal

eingetreten, so schreitet sie auch unter dem Einfluss von ganz reinem Oxygen oder auch bei Abschluss desselben vorwärts. Zunächst nehmen an der Umwandlung nur die eiweissartigen Substanzen Theil, ziehen aber bald auch die übrigen nitrogenfreien Substanzen in den Kreis der Umwandlung.

Wie schon bemerkt geht die Fäulniss, wenn sie einmal eingeleitet ist, auch ohne weiteren Luftzutritt vor sich. Man beobachtet zunächst das Auftreten von Carbondioxyd; dieses kann bei Abschluss der äussern Luft und auf Kosten des Oxygens der faulenden Substanz selbst gebildet werden. Da aber auf 3 Gwthe. Carbon stets 8 Gwthe. Oxygen (12 : 32) austreten, so ist hierdurch schon eine Bedingung gegeben, dass unter diesen Umständen carbonreichere Producte zurückbleiben müssen. Hierzu trägt aber nicht nur dieser Vorgang bei, sondern ein Theil des Hydriums vereinigt sich mit einem Antheil des Oxygens zu Wasser, und zugleich verbindet sich das Nitrogen mit einem Theil des Hydriums zu Ammoniak, so dass also auch hierdurch der Carbongehalt des Rückstandes vermehrt wird, was sich auch schon äusserlich durch die dunklere Farbe desselben erkennen lässt. Der Process hat in dieser Beziehung manche Aehnlichkeit mit der Verkohlung oder der trocknen Destillation. Ausser den erwähnten Producten, wie Carbondioxyd, Ammoniak und Wasser, bilden sich jedoch bei der Fäulniss noch eine grosse Anzahl anderer Verbindungen. Es treten verschiedene flüchtige Hydrocarbüre auf, in Folge der Gegenwart von Schwefel auch Hydriumsulfür und Ammoniumsulfür und andere übelriechende, noch fast gänzlich unbekannte Substanzen. (Ganz ähnlich muss man sich den Vorgang bei der Bildung der Steinkohlen, Braunkohlen und des Torfes denken).

Kann das Oxygen oder die Luft zugleich mit den faulenden Substanzen in Berührung treten, so geht der Fäulnissprocess rascher von statten, und schliesslich verschwinden die organischen Reste vollständig unser Bildung von Carbondioxyd, Wasser und Ammoniak, welches seinerseits wieder zur Entstehung von Nitraten Veranlassung giebt. Dieses Stadium des Fäulnissprocesses, wo vornehmlich bloss noch die letztgenannten Producte auftreten, wird in der Regel Verwesung genannnt. Wenn diese wegen mangelhaften Luftzutritts nur sehr langsam vor sich geht, so nennt man sie Vermoderung, Zuletzt bleiben von den verwesenden oder vermodernden Substanzen nur die in ihnen enthaltenen unorganischen Salze übrig, welche nahezu dieselben sind, wie die bei der Verbrennung organisirter Substanzen erhaltene Asche.

Im Allgemeinen sind die Producte, welche während der Fäulniss auftreten dieselben, die durch die Behandlung organisirter Substanzen mit Alkalien oder verdünnten Säuren erhalten werden.

Ausser Luft, wodurch die Fäulniss eingeleitet wird und Wasser, ist noch mittlere Temperatur eine Hauptbedingung. Ein höherer Wärmegrad, sowie eine Temperatur von 0^0 machen die Fäulniss unmöglich. Ausserdem giebt es eine Anzahl von Körpern, welche fäulnisswidrig wirken, so z. B. Phenylhydrat, Kreosot (besonders ausgezeichnet), starker Weingeist, arsenige Säure, viele Salze, wie Quecksilberchlorid, Kupfer-, Eisen-, Zinkvitriol etc.

V. Das Wesentlichste über die Ermittlung der Zusammensetzung organischer Verbindungen. (Elementar-Analyse.)

Im Allgemeinen erkennt man die organischen Substanzen schon an ihrem Verhalten beim Glühen. Um sich von dem Gehalt an Carbon und Hydrium weiter zu überzeugen, wird eine Probe mit Kupferoxyd gemengt und erhitzt. Das Carbon der Substanz verbrennt zu Carbondioxyd, das Hydrium zu Wasser. Ersteres wird beim Einleiten in Kalkmilch an der entstehenden Trübung, letzteres durch den Beschlag, welchen es in den kältern Theilen des Apparats bildet, erkannt.

Ist in einer organischen Substanz nicht allzu wenig Nitrogen enthalten, so giebt sich diess schon durch den beim Erhitzen auftretenden Geruch (nach verbranntem Horn) zu erkennen. Sicherer wird der Nitrogengehalt dadurch nachgewiesen, dass man das Nitrogen in Ammoniak überführt. Die Substanz wird zu dem Ende in einem Glasröhrchen mit Natronkalk gemischt und erhitzt. Man kann annehmen, dass sich dabei das Hydrium des Natronkalks mit dem Nitrogen vereinigt, während ein Theil des Oxygens des Natronkalks zur Verbrennung des Restes der organischen Substanz verbraucht wird: 2 N u. 6 Na H O geb. 2 H_3N u. 3 Na_2O u. 3 O. — Eine andere Methode besteht darin, dass man eine Probe der Substanz mit einem Stückchen Natrium in einer Röhre erhitzt. Es entsteht unter diesen Umständen aus dem Nitrogen und einem Theil des Carbons der Substanz Cyan, welches sich mit dem Natrium zu Natriumcyanür vereinigt. Um das entstandene Cyanür nachzuweisen, wird nach beendigter Reaction die Masse in wenig Wasser gelöst, filtrirt und die Lösung nun mit einem Ferro-Ferridsalz versetzt. Zu dem entstehenden braunen Niederschlag setzt man etwas Hydriumchlorür, welches das Ferridhydrat löst und das entstandene Ferro-Ferridcyanür (Berlinerblau) zurücklässt.

Um einen Schwefelgehalt der organischen Substanz nachzuweisen, mengt man eine Probe derselben innig mit Natriumcarbonat und -nitrat und erhitzt bis zum Glühen. Der Schwefel der angewandten Substanz lässt sich nun in dem entstandenen Natriumsulfat leicht nachweisen. — Ganz in derselben Weise wird der Phosphor der organischen Substanzen erkannt oder nachgewiesen. —

Bei der Untersuchung auf Chlor, Brom und Iod verfährt man, wie bei der Untersuchung auf Ammoniak. Ist eines dieser Elemente vorhanden, so entstehen die entsprechenden Calcium- oder Natriumsalze derselben, welche sich als solche leicht erkennen lassen.

Der Oxygengehalt der organischen Verbindungen wird nie direct bestimmt, sondern bei der quantitativen Bestimmung der übrigen Bestandtheile stets aus dem Verlust berechnet.

Ob eine organische Verbindung unverbrennliche Bestandtheile (Aschenbestandtheile) enthält, zeigt sich beim Erhitzen derselben bei Luftzutritt.

Bestimmung der procentischen Zusammensetzung einer Substanz, welche nur Carbon und Hydrium oder ausser diesen Elementen noch Oxygen enthält.

Die betreffende Substanz wird, wenn sie fest ist, in Pulverform innig mit Kupferoxyd (Cupridoxür) gemengt und das Gemenge bis zum Glühen erhitzt. Das Hydrium der organischen Substanz vereinigt sich unter diesen Umständen mit dem Oxygen des Kupferoxyds zu Wasser, und das Carbon zu Carbondioxyd *).

Der Apparat, in welchem die Verbrennung vorgenommen wird, ist so eingerichtet, dass das aus Wasserdampf und Carbondioxyd bestehende Gasgemenge über Chlorcalcium und durch eine Lösung von Kaliumhydrat streichen muss. Von ersterem wird das entstandene Wasser, von letzterem das Carbondioxyd aufgenommen. Durch die Gewichtszunahme des Chlorcalciums und des Kaliumhydrats erfährt man die Mengen des entstandenen Wassers und Carbondioxyds und aus diesen lässt sich dann leicht die Menge des in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Hydriums und Carbons berechnen. Der allenfalsige Gehalt an Oxygen ergiebt sich aus dem Verlust.

Bei der praktischen Ausführung der Analyse verfährt man im Wesentlichen auf folgende Weise. — In eine ungefähr 2 Fuss lange, in eine Spitze ausgezogene und daselbst zugeschmolzene Glasröhre bringt man eine 2 bis 3″ hohe Schicht reines Kupferoxyd. Hierauf wird die Substanz (0,3 bis 0,5 Grm.) in einer Reibschale mit so viel Kupferoxyd gemengt, dass es in der Röhre einen Raum von 6″ erfüllt. Auf dieses Gemenge füllt man nun wieder reines Kupferoxyd und zwar so weit, dass die Röhre fast ganz davon erfüllt ist. — Die so beschickte Röhre wird horizontal in einen Liebig'schen Verbrennungs-



Fig. 171.

ofen gelegt, wie diess Figur 171 zeigt. An die Röhre setzt man mittelst eines Korkes eine mit getrocknetem Chlorcalcium gefüllte Röhre und verbindet mit dieser mittelst Kautschuck den zum Theil mit Kalilauge gefüllten Liebig'schen Kugelapparat. Das Gewicht der Chlorcalciumröhre und des Kugelapparats wird vor dem Versuch genau bestimmt. Um die Verbrennung der Substanz zu bewerkstelligen, umgiebt man zunächst das mit der Chlorcalciumröhre verbundene Ende der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen und schreitet von hier aus mit dem Erhitzen langsam nach dem andern Ende zu. Gleich nach dem Anlegen der Kohlen beginnen durch die Kalilauge Luftblasen durch-

*) Selbstverständlich nimmt an der Bildung dieser beiden Stoffe auch das Oxygen der Substanz Antheil.

zuschlagen. Das Auftreten dieser Luftblasen hat seinen Grund in der Ausdehnung der in der Verbrennungsröhre enthaltenen Luft, und ist daher nur von vorübergehender Dauer. Sobald man mit den glühenden Kohlen die Nähe des Theils der Röhre erreicht hat, wo sich das Gemenge von Substanz und Kupferoxyd befindet, beginnt das Durchschlagen der Gasblasen von Neuem. Es entwickelt sich nämlich jetzt in der Röhre Carbondioxyd und Wassergas, wodurch die noch rückständige Luft aus dem Apparat getrieben wird. Sobald alle Luft verdrängt ist, erreicht das Durchschlagen der Gasblasen ein Ende, da das Carbondioxyd vollständig absorbirt wird. Das Wassergas wird, wie oben schon bemerkt, von dem Chlorcalcium zurückgehalten. — Ist die Röhre vollständig mit Kohlen umgeben, wozu etwa eine halbe Stunde Zeit erforderlich ist, so wird, da die Substanz nun völlig verbrannt ist, kein Gas mehr entwickelt, und die Kalilauge steigt wegen der stattfindenden Absorption des Carbondioxyds in die mit dem Chlorcalciumrohr zunächst in Verbindung stehende Kugel zurück. Diess ist zugleich ein Zeichen, dass die Verbrennung beendet ist. Es wird nun die Spitze der Verbrennungsröhre abgebrochen und von dem Kugelapparat aus so lange Luft durch den Apparat gesaugt, bis man sicher sein kann, sämmtliches in der Röhre noch befindliches Wassergas und Carbondioxyd sei in die Chlorcalciumröhre und den Kugelapparat übergeführt. — Der Apparat wird hierauf auseinander genommen und die Gewichtszunahme des Kugelapparats und der Chlorcalciumröhre bestimmt.

Soll die Zusammensetzung flüchtiger Flüssigkeiten bestimmt werden, so bringt man dieselben, weil man sie nicht direct ohne Verlust mit dem Kupferoxyd mischen kann, in kleine gewogene Glaskügelchen mit langer Spitze und bestimmt ihr Gewicht. Diese wirft man in die ungefähr bis $\frac{1}{4}$ mit Kupferoxyd gefüllte Röhre und füllt sie dann vollends mit Kupferoxyd an. — Nicht flüchtige Flüssigkeiten oder Körper, die sich nicht pulvern lassen, bringt man in kleinen Platin- oder Porzellanschiffchen in die Röhre. — (In diesem Falle muss aber das vollständige Verbrennen durch reines Oxygen, welches man am Ende durch den Apparat leitet, bewirkt werden.)

Bestimmung des Nitrogengehalts organischer Substanzen.

Der Gehalt an Nitrogen in organischen Substanzen kann nach zwei wesentlich von einander verschiedenen Methoden bestimmt werden. Entweder entwickelt man das Nitrogen als Gas, misst dessen Volum und berechnet daraus sein Gemisch; oder man führt das Nitrogen in Ammoniak über, stellt daraus mittelst Salzsäure und Platinchlorid Platinsalmiak dar und berechnet aus dem Gewicht desselben die Menge des in der angewandten Substanz enthaltenen Nitrogens.

Nach der ersten Methode verbrennt man die zu untersuchende Substanz auf ähnliche Weise wie bei der Bestimmung des Hydriums und Carbons. Während nämlich sämmtliches Hydrium und Carbon der Substanz zu Wasser und Carbondioxyd verbrennt, entweicht das Nitrogen als solches und kann über Quecksilber aufgefangen werden, zuvor muss jedoch sämmtliche atmosphärische Luft durch Carbondioxyd aus dem Apparat verdrängt werden. Das dem Nitrogen beigemengte Carbondioxyd wird durch Kalilauge entfernt.

Die zweite Methode beruht im Wesentlichen auf Folgendem. Wird eine nitrogenhaltige organische Substanz mit Natronhydrat gemengt erhitzt, so entsteht neben Natriumcarbonat, Wasser und verschiedenen Hydrocarbüren Ammoniak. Das Hydrium des Natriumhydrats vereinigt sich mit den Nitrogen der organischen Substanz zu Ammoniak, das Oxygen bildet mit einem Theil des Carbons der Substanz und dem Natrium Natriumcarbonat, während der Rest des Carbons, Hydriums und Oxygens, theils als Hydrocarbür, theils als Wasser entweicht. Die Bildung der Ammoniaks und Natriumcarbonats mag folgendes Schema veranschaulichen:

$$2\ Na\ u.\ 3\ C\ u.\ 6\ Na\ H,\ O\ geh.\ 3\ Na_2C\ O_3\ u.\ 2\ H_3N.$$

Bei der Ausführung der Analyse wendet man aus praktischen Gründen nicht reines Natriumhydrat, sondern sogenannten Natronkalk (ein Gemenge von Natriumhydrat und gelöschtem Kalk) an. Auch hier wird im Allgemeinen, wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd verfahren. In eine ganz ähnlich gestaltete Röhre, wie dort beschrieben wurde, bringt man zuerst eine Schicht von Natronkalk, dann das Gemenge der abgewogenen Substanz mit Natronkalk und darauf wieder reinen Natronkalk. Mit dem offenen Ende der Röhre wird nun ein Kugelapparat in Verbindung gesetzt, der bis zur Hälfte mit verdünnter Salzsäure gefüllt ist. Auch hier wird mit dem Erhitzen von der Oeffnung der Röhre an begonnen und gegen die ausgezogene Spitze zu fortgeschritten. — Das sich entwickelnde Ammoniak wird von der Salzsäure aufgenommen, während die Hydrocarbüre aus dem Kugelapparat entweichen. Nach beendigter Verbrennung wird die Spitze der Verbrennungsröhre abgebrochen und durch geeignetes Saugen das in der Röhre noch enthaltene Ammoniak in die Salzsäure übergeführt. Das in dem Kugelapparate entstandene Chlorammonium wird mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, der gebildete Platinsalmiak so lange geglüht, bis der Rückstand aus reinem Platin besteht, die Menge desselben bestimmt und daraus der Nitrogengehalt der organischen Substanz berechnet. —

Aufstellung der Formeln der organischen Substanzen.

Angenommen, man hätte einen Körper zu untersuchen, von dem zunächst nichts bekannt wäre, als dass er ein Hydriumsalz ist, und nur Hydrium, Carbon und Oxygen enthalte.

Von diesem Körper seien 0,5 Grm. der Elementaranalyse unterworfen worden. Das Chlorcalciumrohr habe 0,3 Grm., der Kugelapparat 0,73 Grm. an Gewicht zugenommen.

In den bei der Analyse entstandenen 0,3 Grm. Wasser sind 0,033 Grm. Hydrium, in den 0,73 Grm. Carbondioxyd 0,199 Grm. Carbon enthalten, und diese müssen daher mit $0,5 - (0,033 + 0,199) = 0,268$ Oxygen verbunden gewesen sein.

Um nun das Verhältniss der Bestandtheile in Mischungsgewichten auszudrücken, multipliciren wir sämmtliche Zahlen mit 1000 und dividiren sie mit dem Mischungsgewicht des betreffenden Elements. Wir finden in dieser Weise

$$\frac{33}{1} = 33 \text{ Mgte. Hydrium}$$

$$\frac{199}{12} = 16 \text{ Mgte. Carbon}$$

$$\frac{268}{16} = 16 \text{ Mgte. Oxygen};$$

woraus folgt, dass in dem fraglichen Hydriumsalz auf 2 Mgte. Hydrium 1 Mgt. Carbon und 1 Mgt. Oxygen enthalten ist, und seine Zusammensetzung wäre daher am einfachsten durch die Fomel H_2CO ausgedrückt.

Um nun zu finden, wie viel Hydrium in dem Salz als elektropositiver Factor anzunehmen ist, stellt man daraus ein anderes Salz, am Besten das Silbersalz dar, und bestimmt das Mischungsgewicht desselben auf folgende Weise:

Angenommen, man hätte durch Verbrennen von 1 Grm. des Silbersalzes 0,647 Grm. Silber erhalten, so würde man um 1 Aequivalent (108 Gwthe.) Silber zu erhalten, 167 Gwthe. des Salzes verbrennen müssen, denn 0,647 : 1 = 108 : x, daraus x = 167. Das Mischungsgewicht des Silbersalzes ist daher 167. Setzen wir nun in dem Salze an die Stelle des Silbers 1 Mgt. Hydrium, so ergiebt sich das Mischungsgewicht des Hydriums als: 167 — 108 + 1 = 60. Hieraus ergiebt sich, dass obige Formel: $H_2CO = 30$ verdoppelt werden muss, wodurch sie in $H_4C_2O_2$ übergeht. Von den 4 Mgtn. Hydrium muss jedoch eines als elektropositiver Factor geschrieben werden, und wir gelangen so zu der rationellen Formel: $H\,(H_3C_2)\,O_2$.

Diese Formel legten wir oben dem Hydriumacetat (Essigsäure) bei.

Im Folgenden werden wir noch die Formel eines nitrogenhaltigen Stoffes aufstellen.

Nach dem Resultate der Elementaranalyse ist die procentische Zusammensetzung des Chinins durch folgende Zahlen gegeben:

Hydrium	7,41
Carbon	74,07
Nitrogen	8,64
Oxygen	9,88
	100,00

Um das Verhältniss der Bestandtheile in Mischungsgewichten auszudrücken, multipliciren wir jede dieser Zahlen mit 100 und dividiren dieselben durch die respectiven Mischungsgewichte. Wir erhalten dadurch: 741 Mgte. Hydrium, 620 Mgte. Carbon, 62 Mgte. Nitrogen und 62 Mgte. Oxygen; oder wenn wir diese Zahlen wieder durch 62 dividiren: 12 Mgte. Hydrium, 10 Mgte. Carbon, 1 Mgt. Nitrogen und 1 Mgt. Oxygen.

Die Zusammensetzung des Chinins könnte daher durch die Formel $H_{12}C_{10}N_1O_1$ gegeben werden.

Um zu entscheiden, ob diese Formel das Aequivalent des Chinins ausdrückt, oder ob sie zu vervielfachen ist, muss nun erst noch durch die Analyse eines Chininsalzes ausgeführt werden.

Man weiss, dass sich das Chinin (wie Ammoniak) mit dem Hydriumpla-

tinochlorid: $H_2 (Pt_2) Cl_6$ vereinigt, und hat daher bloss zu ermitteln, wie viel Chinin in dem daraus hervorgehenden Salz enthalten ist. — Bei einer Analyse würden aus 3,685 Grammen des Salzes, 0,99 Gramme Platin erhalten werden, und 2 Mgte. Platin wären daher in 737,0 Gewichtstheilen des Salzes enthalten; zieht man davon die 2 Mgte. Platin, die 6 Mgte. Chlor und 2 Mgte. Hydrium des Hydriumplatinochlorids ab, so bleiben für das Chinin 324 Gewichtstheile übrig.

Nach obiger Formel des Chinins: $H_{12} C_{10} N_1 O_1$ wäre sein Aequivalent 162, und es wäre daher in dem Salz genau die doppelte Anzahl der Mischungsgewichte der einzelnen Elemente zu setzen. Bei der schliesslichen Feststellung des Aequivalents kommt es nun darauf an, ob man dem Chininsalz die Formel: $((H_{12} C_{10} N_1 O_1) H)_2 (Pt_2) Cl_6$ oder $((H_{24} C_{20} N_2 O_2) H_2) (Pt_2) Cl_6$ beilegen will. Nach ersterm wäre die Formel des Chinins: $H_{12} C_{10} N O$, nach letzterem: $H_{24} C_{20} N_2 O_2$.

Um auch hierüber zu entscheiden, müssten noch verschiedene andere Chininsalze analysirt oder andere Reactionen des Chinins in Betracht gezogen werden. — Das durch Vereinigung von Chinin und Hydriumchlorür erhaltene Salz enthält z. B. auf $2 \times (H_{12} C_{10} N_1 O_1)$, 2 Mgte. Hydriumchlorür und 3 Mgte. Krystallwasser. Diesem Verhältniss wird am einfachsten durch die Formel: $(H_{24} C_{20} N_2 O_2) H_2 Cl_2 + 3 H_2O$ genügt und man nimmt daher fast allgemein für das Chinin das höhere Aequivalent oder die Formel: $H_{24} C_{12} N_2 O_2$ an.

W. Allgemeine Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Es hat sich während unserer Entwicklung der Chemie mit Sicherheit herausgestellt, dass wenn gasförmige Körper auf einander reagiren, gleichgültig, ob dieselben als Elemente betrachtet werden oder als zusammengesetzt erkannt sind, ihre Gasvolume stets in einem sehr einfachen Verhältniss zu einander stehen. Ferner, dass fast ohne Ausnahme, wenn gleiche Volume der verschiedenen Körper sich mit einander vereinigen, keine Condensation stattfindet, während diess immer der Fall ist, wenn ungleiche Volume der verschiedenen Gase an der Reaction theil nehmen, und zwar findet in der Regel Condensation auf 2 Volume statt. —

Beziehungen zwischen Mischungsgewicht und specifischer Wärme.

Vergleicht man verschiedene Elemente in Betreff ihrer Mischungsgewichte und ihrer specifischen Wärme, so zeigt sich die interessante Thatsache, dass sich das Mischungsgewicht im allgemeinen umgekehrt verhält, wie die specifische Wärme des betreffenden Elements.

Werden die Mischungsgewichte der Elemente mit ihrer specifischen Wärme (im starren Zustand) multiplicirt, so erhält man Zahlen, die für einen Theil der Elemente nahezu gleich, für den andern Theil ebenfalls nahezu gleich aber ungefähr doppelt so gross sind als die ersteren.

Folgende Tabellen zeigen die zwei Gruppen von Elementen, welche sich aus dieser Vergleichung ergeben:

1. Gruppe.

		Mgt.	Specif. W.	Product.
Aluminium:	Al =	13,7	0,2143	2,94
Mangan:	Mn =	27,6	0,1138	3,19
Eisen:	Fe =	28	0,1138	3,19
Kobalt:	Co =	30	0,1070	3,20
Nickel:	Ni =	29	0,1109	3,22
Zink:	Zn =	32,5	0,0955	3,34
Kupfer:	Cu =	31,7	0,0951	3,14
Paladium:	Pd =	53	0,0593	3,16
Kadmium:	Cd =	56	0,0567	3,18
Quecksilber:	Hg =	100	0,0333	3,33
Blei:	Pb =	103	0,0314	3,23
Zinn:	Sn =	58	0,0562	3,26
Platin:	Pt =	99	0,0324	3,21
Iridium:	Ir =	98,6	0,0363	3,08
Osmium:	Os =	100	0,0306	3,06

2. Gruppe.

Natrium:	Na =	23	0,2934	6,71
Kalium:	K =	39	0,1693	6,60
Silber:	Ag =	108	0,0570	6,16
Gold:	Au =	196	0,0324	6,35
Wismuth:	Bi =	208	0,0308	6,41
Antimon:	Sb =	120,3	0,0508	6,11
Arsen:	As =	75	0,0814	6,10
Phosphor:	P =	31	0,2000	6,20
Selen:	Se =	79	0,0762	6,01
Schwefel:	S =	32	0,2026	6,48
Iod:	I =	127	0,0541	6,88
Brom:	Br =	80	0,0843	6,74

In die erste Gruppe, deren Product aus Mischungsgewicht und specifischer Wärme die Zahl 3 liefert, gehören fast sämmtliche Metalle, welche wir als Monode betrachteten, mit Ausnahme von Natrium, Kalium und Silber, welche in die zweite Gruppe zu stehen kommen. Ausserdem treffen wir in der ersten Gruppe noch diejenigen Metalle, welche in ihrem chemischen Verhalten entschieden den Charakter der Diode tragen. Es spricht sehr Viel für Verdopplung der Mischungsgewichte dieser Elemente. Sie würden dann nach dem Product aus Mischungsgewichten und specifischer Wärme in die zweite Gruppe zu nehmen sein.

In die zweite Gruppe kommen sämmtliche Elemente zu stehen, welche wir als elektronegative betrachtet haben, und deren specifische Wärme im festen Zustand bestimmt werden konnte. Ausser diesen Elementen finden wir in der zweiten Gruppe noch Gold und Wismuth, welche wir als elektropositive Triode betrachteten.

Es muss auffallen, das Natrium, Kalium und Silber dieselben Producte liefern wie Antimon, Arsen, Schwefel, überhaupt wie die eigentlich elektronegativen Elemente, und dass sich diese Metalle hierin so wesentlich von den übrigen elektropositiven Monoden unterscheiden.

Auch bei vielen analogen Verbindungen erhält man, wenn man ihre Mischungsgewichte mit ihrer specifischen Wärme multiplicirt, nahezu gleiche Zahlen. Z. B.:

		Mgt.	Specif. W.	Product.
Magniumoxür:	Mg_2O	= 40	0,2439	9,76
Manganoxür:	Mn_2O	= 71,2	0,1570	11,18
Cupridoxür:	Cu_2O	= 79,4	0,1420	11,28
Zinkoxür:	Zn_2O	= 81,2	0,1248	10,14
Hydrargidoxür:	Hg_2O	= 216	0,0518	11,18
Bleioxür:	Pb_2O	= 223,5	0,0512	11,44
Zinndioxyd:	$(Sn_2)O_2$	= 144	0,0932	13,80
Titandioxyd:	$Ti\ O_2$	= 82	0,1716	14,08
Molybdänoxyd:	Mo_2O_3	= 140	0,1324	18,54
Wolframoxyd:	W_2O_3	= 232	0,0798	18,52
Arsenoxyd:	As_2O_3	= 198	0,1278	25,30
Antimonoxyd:	Sb_2O_3	= 288,6	0,0701	26,00
Wismuthoxyd:	Bi_2O_3	= 464	0,0605	28,08
Chromoxyd:	Cr_4O_3	= 154,8	0,1796	27,80
Eisenoxyd:	Fe_4O_3	= 160	0,1700	27,20

Bei folgenden Sulfüren: Fe_2S, Co_2S, Zn_2S, Sn_2S, Hg_2S, Pb_2S, schwankt das Product zwischen: 11,4 und 12,2. Das Silbersulfür: Ag_2S liefert dagegen als Product die Zahl 18,6, und was noch auffallender ist, fast übereinstimmend mit dem Cuprosulfür $(Cu_2)_2S$, welches als Product die Zahl 19,2 liefert. Wir haben aber schon gesehen, dass das Silber auch als Metall ein doppelt so grosses Product liefert, wie die meisten übrigen elektropositiven Monode.

Von den Chlorüren geben: Pb Cl, Hg Cl, Zn Cl, Mn Cl, Sn Cl, Mg Cl, Ca Cl, Sr Cl und Ba Cl nahezu gleiche Producte. Sie schwanken zwischen 9,0 und 9,5. Die Producte von: Na Cl, K Cl und Ag Cl dagegen schwanken zwischen 12,5 und 13,1. Auch das Kalium und Natrium liefern als Metalle, ähnlich dem Silber, ein doppelt so grosses Product, wie die übrigen Monode, und diese Ausnahme findet sich also auch in den Chlorüren.

An das Na Cl, K Cl und Ag Cl reihen sich das Hydrargochlorür: (Hg_2) Cl und Cuprochlorür: (Cu_2) Cl. Bei ersterem ist das Product: 12,2, bei letzterem 13,7.

Auch bei andern Kalium-, Natrium- und Silbersalzen ist das Product aus Mischungsgewicht und specifischer Wärme bedeutend höher als bei den Salzen der übrigen monodigen Metalle.

Annähernd das gleiche Product giebt z. B.: KNO_3, $NaNO_3$ und $AgNO_3$, nämlich: 23,7 bis 24,3, während $BaNO_3$ und $SrNO_3$ die Producte 19,9 und 17,8 geben. — Das Product von K_2SO_4 und Na_2SO_4 ist 39,8 und 35,6, das Product der übrigen Sulfate der monodigen Metalle aber nur ungefähr 13.

Nahezu gleiche Producte stellten sich noch heraus bei: Pb_3PO_4 und Pb_3AsO_4, sie sind ungefähr 32,6; bei KNO_3 und $KClO_3$ ungefähr 25; bei $BaNO_3$ und $CaPO_3$ nahezu 19,9.

Von flüssigen Verbindungen kennt man bis jetzt nur wenige, welche bei analoger Zusammensetzung ein nahezu gleiches Product aus ihrem Mischungsgewicht und ihrer specifischen Wärme geben. Solche sind z. B.: $TiCl_4$ und $(Sn_2)Cl_4$, bei welchen die Producte 36,8 und 38 sind oder PCl_3 und $AsCl_3$, welche die Zahlen 28,8 und 31,9 ergeben.

Ebenso zeigt sich bei gasförmigen Körpern der Zusammenhang zwischen Mischungsgewicht und specifischer Wärme nicht so allgemein, wie diess bei festen Körpern der Fall ist. Folgende Tabelle enthält diejenigen Elemente, deren specifische Wärme in Gasform bei constantem Druck bekannt ist:

	Mgt.	Specif. W.	Product.
Chlor	35,5	0,1214	4,31
Brom	80	0,0552	4,41
Oxygen	16	6,2182	3,49
Nitrogen	14	0,2440	3,42
Hydrium	1	3,4046	3,40

Die Producte für Chlor und Brom stimmen sehr wohl überein, und auffallender Weise auch die für Oxygen, Nitrogen und Hydrium. Das beim Hydrium erhaltene Product stimmt übrigens auch mit den Producten derjenigen Elemente, welche die 1 Gruppe, Seite 900, bilden, überein, und deren specifische Wärme im starren Zustand bestimmt wurde. Beim Brom ist diess nicht der Fall, denn wie aus der zweiten Gruppe, Seite 900, erhellt, ergiebt sich, wenn man die specifische Wärme des starren Broms mit seinem Mischungsgewicht multiplicirt, als Product die Zahl: 6,74.

Bei dampfförmigen Verbindungen zeigen sich in Beziehung auf Mischungsgewicht und specifischer Wärme ebenfalls manche Uebereinstimmungen, z. B.:

		Mgt.	Specif. W.	Product.
Aethylchlorür:	$(H_5C_2)Cl$	= 64,5	0,2737	17,65
Aethylbromür:	$(H_5C_2)Br$	= 109	0,1816	19,79
Zinnchlorid:	$(Sn_2)Cl_4$	= 238	0,0939	24,22
Titanchlorid:	$TiCl_4$	= 192	0,1263	24,24

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

Bei den Hydrocarbüren und deren Verbindungen zeigt sich häufig ein sehr interessanter Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt und zwar so, dass einer bestimmten Differenz in der Zusammensetzung eine bestimmte Differenz in dem Siedepunkte entspricht. Diese Verhältnisse gehen deutlich aus folgender Zusammenstellung hervor:

			Siedepunkte.
Methylhydrat:	$(H_3\ C)\ H,\ O$	:	59°
Aethylhydrat:	$(H_5\ C_2)\ H,\ O$	:	78°
Propylhydrat:	$(H_7\ C_3)\ H,\ O$	:	97°
Butylhydrat:	$(H_9\ C_4)\ H,\ O$	:	116°
Amylhydrat:	$(H_{11}\ C_5)\ H,\ O$	:	135°

Man sieht hieraus, dass einer Zusammensetzungsdifferenz von H_2C eine Siedepunktsdifferenz von 19° entspricht, und dasselbe Verhältniss findet sich auch bei den Salzen:

			Siedepunkte.
Hydriumformiat:	$H\ (H\ C)\ O_2$	:	99°
—— acetat:	$H\ (H_3\ C_2)\ O_2$	:	118°
—— propionat:	$H\ (H_5\ C_3)\ O_2$	:	137°
—— butyrat:	$H\ (H_7\ C_4)\ O_2$	:	156°
—— valerat:	$H\ (H_9\ C_5)\ O_2$	:	175°

Auch in einer grossen Anzahl anderer Salze zeigt sich diese Uebereinstimmung, und zugleich stellt sich heraus, dass diejenigen, welche bei analogen Formeln gleich viel Mischungsgewichte ihrer Elemente enthalten, genau denselben Siedepunkt haben.

			Siedepunkte.
Methylformiat:	$(H_3\ C)\ (H\ C)\ O_2$	:	36°
Methylacetat:	$(H_3\ C)\ (H_3\ C_2)\ O_2$	:	55°
Aethylformiat:	$(H_5\ C_2)\ (H\ C)\ O_2$		
Methylpropionat:	$(H_3\ C)\ (H_5\ C_3)\ O_2$	:	74°
Aethylacetat:	$(H_5\ C_2)\ (H_3\ C_2)\ O_2$		
Propylformiat:	$(H_7\ C_3)\ (H\ C)\ O_2$		
Methylbutyrat:	$(H_3\ C)\ (H_7\ C_4)\ O_2$	:	93°
Aethylpropionat:	$(H_5\ C_2)\ (H_5\ C_3)\ O_2$		
Propylacetat:	$(H_7\ C_3)\ (H_3\ C_2)\ O_2$		
Butylformiat:	$(H_9\ C_4)\ (H\ C)\ O_2$		

und so fort.

Die Siedepunktdifferenz ist jedoch nicht bei allen Reihen analoger Verbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung um $x \times H_2C$, verschieden sind,

x × 19°, wie in den angeführten Beispielen. So ist z. B. in folgender Reihe die Siedepunktsdifferenz für H_2C grösser als in obigen Fällen, nämlich 24°:

			Siedepunkte.
Hydrophenyl	(Benzol):	H (H_5 C_6)	80°
Hydrobenzyl	(Toluol):	H (H_7 C_7)	104°
Hydroxylyl	(Xylol):	H (H_9 C_8)	128°
Hydrocumyl	(Cumol):	H (H_{11} C_9)	152°
Hydrocymyl	(Cymol):	H (H_{13} C_{10})	176°

oder wie in der folgenden Reihe kleiner, nämlich = 15°:

		Siedepunkte.
Aethylenbromid:	(H_4 C_2) Br_2	130°
Propylenbromid:	(H_6 C_3) Br_2	145°
Butylenbromid:	(H_8 C_4) Br_2	160°

Ausser diesen Beziehungen wurden noch verschiedene andere von grösserer oder geringerer Allgemeinheit aufgefunden, jedoch ist noch zu erwähnen, dass nicht bei allen homologen Verbindungen diese Gesetzmässigkeiten obwalten.

X. Typenlehre.

Es bleibt nun noch übrig, eine Methode der Formelbildung zu erwähnen, welche unter dem Namen Typentheorie besonders bei den jüngern Chemikern fast allgemeine Anerkennung gefunden hat.

Diese Methode trägt viel mehr einen speculativen als inductiven Charakter an sich, indem man eine Reihe allgemeine Sätze, die mit der Erfahrung nicht das Geringste zu thun haben, aufstellte und auf diese Sätze als Grundlage das System aufbaute, statt, wie es in den exacten Wissenschaften allein zulässig ist, vom Einzelnen durch die Erfahrung gegebenen zum Allgemeinern fortzuschreiten. Hierin liegt der Grund, wesshalb bei der Darlegung des gegenwärtigen Standes unserer Wissenschaft dieser Methode keine Erwähnung geschah. Ausserdem mag noch bemerkt werden, dass auch dieser neuen Art der Formulirung die Atomistik in ihrer weitesten Ausdehnung mit zu Grunde liegt. —

Das Wesen dieser Formulirung beruht in der Annahme von 3 Atomgruppen als Typen, auf welche die Formeln aller übrigen Verbindungen bezogen werden und dieses Verfahren nennt man kurzweg Typentheorie. Der Stifter derselben ist *Gerhardt*.

Die Atomgruppen, welche als Typen angenommen und Haupttypen genannt werden, sind:

Wasserstoff	Wasser	Ammoniak
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Was nun den ersten Typ anbetrifft, so muss bemerkt werden, dass nach

der *Gerhardt*'schen Anschauungsweise überhaupt kein Element im isolirten Zustand existirt, sondern jedes Element muss als eine Verbindung mit sich selbst betrachtet werden.

Der Wasserstoff wäre eine Verbindung von Wasserstoff mit Wasserstoff oder wie sich *Gerhardt* ausdrückt, das Hydrure de l'hydrogène, daher die Formel: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$. Der Wasserstoff ist der Typ für alle Elemente. Die Formeln, denn hier haben schon die Elemente Formeln, sind demnach z. B.: $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$Chlorchlorür, $\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}$ Iodiodür, $\left.\begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\right\}$Eisenferrür, $\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}$ Silberargentür etc.

Der Grund dieser Verdopplung liegt in Folgendem:

Die Eigenschaften der meisten (aber bei weitem nicht aller) organischen Verbindungen, werden am zweckmässigsten durch solche Formeln ausgedrückt, dass ihr Mischungsgewicht mit zwei Volumen ihres Gases übereinstimmt, oder was auf dasselbe herauskommt, dass ihr Mischungsgewicht eine doppelt so grosse Zahl liefert, wie die Dichte des Gases auf Wasserstoff = 1 bezogen. Um mit diesem, bei Verbindungen stattfindenden Verhältniss volle Uebereinstimmung zu gewinnen, müsse man auch den Elementen solche Zeichen beilegen, dass ihr Mischungsgewicht der doppelten Gasdichte gleich wird und diess ist nun eben der Grund der Verdopplung. Das Oxygen wird demnach Oxygenoxyd: $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$, das Nitrogen Nitrogennitrür: $\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}$. — Vielleicht aber liessen sich auch Gründe finden, die für das Oxygen die Formel: $\left.\begin{matrix}O\frac{1}{2}\\O\frac{1}{2}\end{matrix}\right\}$ O und für das Nitrogen die Formel: $\left.\begin{matrix}N\frac{1}{3}\\N\frac{1}{3}\\N\frac{1}{3}\end{matrix}\right\}$ N empfehlenswerth machten.

Die Elemente wären nach obigen Ansichten nur in Verbindungen als solche enthalten, nur in dem Salzsäureatom: $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ z. B. wäre ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor denkbar, sobald eines oder das andere der Elemente austritt, so findet Verdopplung derselben statt.

Die beiden übrigen Haupttypen, der Typ Wasser: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ O und der Typ Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}$ N stimmen mit den Formeln überein, welche diesen Verbindungen früher allgemein beigelegt wurden. Warum aber erst besondere Typen aufstellen? Warum geht man nicht lieber auf die in den Verbindungen enthaltenen Elemente selbst ein, und hebt deren Eigenthümlichkeit hervor, die eben darin besteht, dass sich z. B. 1 Volum Oxygen vornehmlich mit 2 Volum Wasserstoff, 1 Volum Nitrogen vornehmlich mit 3 Volum Wasserstoff vereinigt. Die Typen werden dann völlig überflüssig.

Ausser den Haupttypen wurden noch abgeleitete Typen, gemischte Typen und multiple Typen aufgestellt. —

Abgeleitete Typen sind z. B.:

Chlorwasserstoff	Schwefelwasserstoff	Phosphorwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P.$

»H Cl ist = H H, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Chlor vertreten ist; H_2S ist H_2O, in welchem 1 Atom Sauerstoff durch 1 Atom Schwefel vertreten ist und H_3P ist H_3N, in welchem 1 Atom Phosphor an die Stelle von 1 Atom Stickstoff getreten ist.« (Diess ist einem Werke der *Gerhardt*'schen Schule*) entnommen.) Warum ist nun nicht $H_2O = H_2S$, in welchen 1 Atom Schwefel durch Sauerstoff vertreten ist? etc. Schon aus dem Bisherigen geht hervor, dass bei der Typenformulirung den Eigenschaften der Körper nicht im Entferntesten Rechnung getragen wird. Ob Körper, welche durch ähnliche Formeln bezeichnet werden, auch Analogien in ihren Eigenschaften zeigen, dass ist ganz gleichgültig; denn Wasserstoff, Salzsäure und Chlor zeigen doch wohl keine weitere Aehnlichkeit, als in ihren typischen Formeln, aber das genügt auch vollkommen für die neue Lehre.

Gemischte Mustertypen sind folgende:

Wasserstoff–Wasser	Chlorwasserstoff–Wasser.
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$
Wasser–Schwefelwasserstoff.	**Wasser–Ammoniak.**
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$

Hierzu kann zunächst bemerkt werden, dass keine der drei ersten Verbindungen, welche hier als Typen aufgestellt wurden, existirt**). Der Typ Wasser–Ammoniak entspricht derjenigen Verbindung, die oben Ammoniumhydrat genannt und durch $(H_4N)\,H, O$ bezeichnet wurde. Diese Formel wurde dem Körper beigelegt, weil er sich genau wie ein Hydrat verhält. — Aus der typischen Formel ist diess durchaus nicht zu ersehen.

Wenn man will, kann man noch den gemischten Typ Wasserstoff–Ammoniak: $\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right.$ aufstellen, und daraus die Formel des Chlorammoniums ab-

*) In dem Zweig der exacten Wissenschaft, der Chemie genannt wird, spricht man nämlich noch von Schulen!

**) Es ist zwar möglich, das die Typen Chlorwasserstoff-Wasser und Schwefelwasserstoff-Wasser in grosser Kälte dargestellt werden können, aber bis jetzt existiren dieselben bloss auf dem Papier.

leiten. Sie würde $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$; aber, wie mag hieraus erkannt werden, dass sich diese Verbindung in allen Reactionen genau wie ein Chlorür verhält?

Die multiplen Typen entstehen durch Multiplication der Haupttypen und abgeleiteten Typen mit 2, 3 u. s. w., und werden demnach secundäre, tertiäre etc. Typen genannt. Aus dem Haupttyp: Wasserstoff-Wasserstoff wird abgeleitet:

secundäre Form	tertiäre Form
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}$

oder je nach Bedürfniss:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ *) $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

Aus dem Wassertyp: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ leitet sich ab:

secundäre Form	tertiäre Form
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

oder auch:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$

Aus dem Haupttyp Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ entsteht:

secundäre Form	tertiäre Form
$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$

*) Es ist eine Haupteigenthümlichkeit und ein grosser Vortheil dieser neuen Art der Formulirung, dass man nicht mehr horizontal, sondern hauptsächlich lothrecht untereinander schreibt.

oder wenn man lieber will:

secundäre Form

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

tertiäre Form

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$
$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$$

Für die Aufstellung der Haupttypen liesse sich vielleicht als Analogie die Eintheilung des Menschengeschlechts in fünf oder sieben Rassen aufführen, obgleich diese Eintheilung noch nie eine Theorie genannt wurde; für die gemischten Typen liessen sich die Mulatten, Mestizen etc. aufbringen: aber für den multiplen Typ scheint jede Analogie zu fehlen, wenn man nicht allenfalls zusammengewachsene Zwillinge, welche dann und wann in den verschiedenen Rassen vorkommen, und wodurch sie vielleicht den Versuch machen sich zu verdoppeln, dafür anführen will; allein diese haben nie eine lange Dauer, und von dem gewöhnlichen Menschenverstand werden sie sogar nur als Missgeburten bezeichnet. Eine Vertripplung scheint noch seltner vorzukommen.

Es soll nun in Kürze gezeigt werden, auf welche Weise alle Verbindungen auf die erwähnten Mustertypen bezogen wurden. — Die Typenlehre wird hauptsächlich als ein Bedürfniss der organischen Chemie betrachtet. Die Formel einer organischen Verbindung entsteht aus dem Mustertyp durch Vertretung des typischen Wasserstoffs durch organische Radicale. Diejenigen Radicale, welche 1, 2 oder 3 Mischungsgewichten Wasserstoff aequivalent sind, also auch an die Stelle von 1, 2 oder 3 Atomen Wassertroff treten können, werden 1, 2 oder 3 atomig genannt, und um dieses Verhältniss anzuzeigen, werden über die Radicale 1, 2 oder 3 Striche gesetzt. — Im Folgenden stelle ich zur Vergleichung die von mir gewählten Namen und Formeln der Verbindungen den typischen Formeln gegenüber.

Typ Wasserstoff-Wasserstoff: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$.

Typische Formel		Polarformel	
Aethylwasserstoff:	$\left.\begin{matrix}C_2\,H_5\\H\end{matrix}\right\}$	Hydroaethyl:	$H\,(H_5\,C_2)$
Aethyl:	$\left.\begin{matrix}C_2\,H_5\\C_2\,H_5\end{matrix}\right\}$	Aethyl:	$(H_5\,C_2)$.

Nach der Typenlehre muss jedem isolirten Radical das doppelte Mischungsgewicht beigelegt werden. Wir geben dem Radical die einfache Formel: $(H_5\,C_2)$ und zwar desshalb, weil es hiernach stets einem Mgt. Wasserstoff aequivalent ist.

Typ Wasser: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$

Typische Formel		Polarformel	
Alkohol:	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	Aethylhydrat:	$(H_5C_2)H, O$
Aether:	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2O_5\end{matrix}\right\}O$	Aethyloxür:	$(H_5C_2)_2O$

Typ Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$

Aethylamin:	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	Aethyl-Dihydronitrür:	$(H_5C_2)H_2, N$
Diäthylammin:	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$	Diäthyl-Hydronitrür:	$(H_5C_2)_2H, N$
Triäthylamin:	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$	Aethylnitrür:	$(H_5C_2)_3N$.

Bis auf die überflüssige Verdopplung der Formel des Aethyls stimmen demnach die typischen Formeln mit den Polarformeln ganz überein, und zwar aus dem Grund, weil somit auch die typischen Formeln der Ausdruck der Erfahrung, der Thatsachen sind. Allein hierin bringen weder die typischen Formeln, noch die Polarformeln irgend etwas Neues, diese Formeln sind so alt wie die chemischen Formeln überhaupt alt sind, nur ist man ungerechtfertigter Weise theilweise von denselben abgegangen. *Berzelius* bezeichnete von Anfang an das Wasser durch: H O, den Chlorwasserstoff durch H Cl und das Ammoniak durch H_3N (worin H, Cl und N immer zwei Volume ausdrücken). Es waren also durch diese Formeln die Volumenverhältnisse, nach welchen in den betreffenden Verbindungen die Elemente mit einander vereinigt sind, auf's Klarste ausgesprochen. *Berzelius* hat bei der Festellung der Atomgewichte dem Sauerstoff die Zahl 100 beigelegt und auf diese Zahl alle übrigen Atomgewichtszahlen bezogen, daher hatte bei ihm H den Werth 6,25 oder H den Werth 12,5. Nimmt man dagegen bei Beibehaltung der *Berzelius*'schen Formel das Mischungsgewicht des Wasserstoffs als Einheit an, so ergiebt sich für das Oxygen die Zahl 16, eine Zahl, welche mit der Dichte des Gases auf Wasserstoff = 1 bezogen übereinstimmt. Legt man aber, wie diess gegenwärtig fast allgemein geschieht, wenn nicht typische Formeln angewandt werden, dem Wasser die Formel: H O bei und setzt hier H = 1, so muss O nothwendig den Werth 8 bekommen. (Man hat dann in der Formel des Wassers: H O nichts als das einfachste Gewichtsverhältniss im Auge.) Gegen die letztere Formel des Wassers hat nun die *Gerhardt*'sche entschiedene Vortheile. Um diese Vortheile zu erreichen, ist es aber durchaus nicht nöthig ein ganz neues

System aufzubauen, sondern einfach das Mischungsgewicht des Oxygens mit seiner Dichte in Einklang zu bringen, woraus sich die Formeln: HCl, H_2O und H_3N als nothwendige Folge von selbst ergeben.

Der Vortheil, welchen die *Gerhardt*'sche Formel für das Wasser mit sich bringt, wird aber in Betreff der übrigen Formulirung durch die Sucht, einen grossen Theil der sauerstoffhaltigen Verbindungen auf diese Formel als Typ oder auf ihre Multiplen zu beziehen, wieder vollständig vernichtet. — Ausser dem Typ Wasser bildet aber auch noch der Wasserstoff-Wasserstoff- und der Ammoniak-Wassertyp Mittel dar, die Formeln sauerstoffhaltiger Verbindungen zu construiren. Wie diess gemacht wird, werden folgende Beispiele zeigen:

Auf den Wasserstofftyp: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ wird z. B. bezogen:

	Typische Formel		Polarformel
Aldehyd:	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$	Hydriumacetit:	$H(H_3C_2)O$
Aceton:	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$	Methylacetit:	$(H_3C)(H_3C_2)O$.

Welche Aehnlichkeit, welchen Zusammenhang hat nun aber ein Aldehyd mit Wasserstoff? Man nimmt ein sauerstoffhaltiges Radical an und nennt es Acetyl. Dieses Acetyl vertrete nun ein Atom Wasserstoff und bilde so mit dem restirenden eine wasserstoffähnliche Verbindung. Das Aceton wäre diesen Speculationen zu Folge ein Wasserstoff-Wasserstoff, in welchen das eine Atom Wasserstoff durch 1 Atom Acetyl, das andere durch ein Atom Methyl vertreten wäre.

Durch die Polarformel dagegen soll angedeutet werden, dass man im Aldehyd eine Verbindung vor sich hat, die theils die Eigenschaften eines Oxürs, theils die eines Salzes zeigt. In letzterer Beziehung wäre es am besten vergleichbar mit dem Hydrat der unterchlorigen Säure (Hydriumchlorot oder Hydrium-Chloroxür, Seite 109), dem ich oben die Formel: $HClO$ beilegte. — Wie es wahrscheinlich ist, dass aus letzterem Salz, durch Iod das Chlor ausgetrieben wird, (aus ähnlichen Gründen wie die, welche oben Seite 127 beim Hydriumiodat angegeben wurden), so ist es denkbar, dass auch aus dem Aldehyd durch Iod, unter gewissen Bedingungen, ein Hydrocarbür abscheidbar wäre, welches schon von *Berzelius* als hypothetisches Radical, Acetyl genannt wurde. Aber auch in dem Fall, dass es nicht gelingt, das Hydrocarbür zu isoliren, so sind doch die Eigenschaften des Aldehyds der Art, als ob in ihm 3 Mgte. Hydrium und 2 Mgte. Carbon zusammen als intermediäres Glied dieselbe Function hätten, wie das Chlor in den Chloroten (unterchlorigsauren Salzen). Fast ebenso gut, wie mit einem Salz, könnte das Aldehyd mit den Oxüren verglichen werden, ganz ähnlich wie diess Seite 109 mit dem Hydriumchloroxür geschah; aber die Eigenschaft des Aldehyds, sich direct mit Oxygen zu Essigsäure (Hydriumacetat) zu vereinigen, war bestimmend, in dem Namen »Hydriumacetit« mehr den Charakter eines Salzes als eines Oxürs

anzudeuten. Von erwähnter Eigenschaft abgesehen, könnte das Aldehyd recht gut mit dem Aethylhydrat zusammengestellt werden:

$$(H_5C_2)\,H,\;O \div (H_3C_2)\,H,\;O.$$

Die Gründe, wesshalb auch dem Aceton eine Formel beigelegt wurde, die dasselbe unter die Salze einreiht, ergeben sich nach Obigem von selbst. (Es ist mir nicht bekannt, ob schon der Versuch gemacht wurde, das Aceton durch directe Oxydation in Methylacetat überzuführen. Höcht wahrscheinlich würde die Ueberführung gelingen: $(H_3C)\,(H_3C_2)\,O + O = (H_3C)\,(H_3C_2)\,O_2$). —

Ausser diesen Verbindungen werden noch manche andere auf den Typ Wasserstoff–Wasserstoff bezogen, so z. B. alle diejenigen, welche ich oben als Oxychloride aufgeführt habe.

Typische Formel		Polarformel
Benzoylchlorür:	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\ Cl\end{matrix}\right\}$	Benzoyloxychlorid: $(H_5C_7)\,O\,Cl$.

Nach der typischen Formel ist dieser Körper also ein Wasserstoff, in welchem das eine Wasserstoffatom durch 1 Atom des sauerstoffhaltige Radicals Benzoyl: C_7H_5O, das andere Wasserstoffatom durch 1 Atom Chlor vertreten ist. Dieser Körper also hat nach der Typenlehre immer noch Aehnlichkeit mit dem Wasserstoff. —

Ich gebe der in Rede stehenden Verbindung die Formel eines Oxychlorids und nenne sie Benzoyloxychlorid. Dadurch soll ausgedrückt sein, dass in diesem Körper ein Mgt. Oxygen die Function von 2 Mgtn. Chlor hat, wie diess sein Verhalten zum Wasser, gegen welches er sich ganz wie Phosphorchlorid verhält, zeigt. — Ausserdem kann aber das Benzoyloxychlorid ebensogut mit dem Benzoyloxyd (wasserfreie Benzoësäure): $(H_5C_7)_2O_3$ verglichen werden. Seine Formel würde dann: $(H_5C_7)_2O_2\,(Cl_2)$ werden, und würde nicht mehr 2, sondern 4 Volumen des Gases entsprechen. In diesem Umstand finde ich einstweilen den Grund, wesshalb obige Formel der letztern vorzuziehen ist. Würde aber durch Versuche nachgewiesen, dass auch die Formel des Benzoyloxyds (wie die des Phosphorpentachlorids) 4 Volumen des Gases entspricht, so möchte es besser sein, das Benzoyloxychlorid durch die Formel: $(H_5C_7)_2O_2\,(Cl_2)$ zu bezeichnen. —

In den Benzoylverbindungen wird ganz allgemein ein sauerstoffhaltiges Radical angenommen, welches eben Benzoyl genannt und durch: C_7H_5O bezeichnet wird. Aus dem oben Seite 807 bis 810 über diese Verbindungen Gesagten wird aber hervorgehen, dass für jene Annahme kein Grund vorhanden ist. Was möchte z. B. dafür sprechen, dass in dem Hydrat der Benzoësäure: $H\,(H_5C_7)\,O_2$ das Oxygen in verschiedenen Functionen enthalten ist; ausserdem will ich hier noch anfügen, dass durchaus kein Chlorür der generellen Formel: $MeCl$ existirt, auf welche doch das Benzoylchlorür: $(B_7H_5O)\,Cl$ bezogen werden müsste, welches mit Wasser neben Bildung eines andern Körpers Salzsäure liefert. Hiermit soll jedoch durchaus nicht gesagt sein, dass überhaupt keine oxygenhaltigen Radicale in den Formeln anzunehmen seien. Die oxygenreichen organischen Säuren sprechen sogar entschieden dafür und

das Nitrogendioxyd (Untersalpetersäure) verhält sich in vielen Beziehungen genau wie ein Element. Ebenso gewinnt man durch die Annahme eines Uranyls, wie mir scheint, recht brauchbare Formeln, obgleich sich die betreffenden Verbindungen ähnlich wie die Oxychloride formuliren lassen.

Die in der Typenlehre angenommenen einatomigen oxygenhaltigen Radicale sind jedoch gänzlich zu verwerfen und es scheint, dass nur bei der Formulirung der zwei- und dreibasischen organischen Säuren sauerstoffhaltige Radicale sich nützlich erweisen werden.

Auf den Typ Wasser werden ausser den oben angegebenen Verbindungen noch eine grosse Menge oxygenhaltiger Salze, sowie alle diejenigen Verbindungen bezogen, die ich oben einfach Oxyde nannte. Als Beispiele genügen folgende Formeln:

	Typische Formel		Polarformel
Hydrat der Essigsäure	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	Hydriumacetat:	$H\,(H_3C_2)\,O_2$
Essigsaures Kali	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$	Kaliumacetat:	$K\,(H_3C_2)\,O_2$
Essigsäureanhydrid	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	Acetyloxyd:	$(H_3C_2)_2\,O_3$

Welcher Grund kann nun wohl beigebracht werden, dass in diesen Verbindungen das Oxygen in verschiedener Function enthalten ist, wie die typischen Formeln so klar zeigen?

Welche Aehnlichkeit zeigt das Essigsäureanhydrid mit dem essigsauren Kali? Die einzigen Aehnlichkeiten gewinnen diese Stoffe durch ihre typischen Formeln. Bei gutem Willen lassen sich für dieselben noch viel complicirtere Formeln aufstellen und es ist auch in der That hierin von einigen Chemikern das Unglaubliche geleistet worden, so dass man sich beim Anblick derselben neben vielem Andern auch noch über die Fertigkeit des Schriftsetzers wundern muss. Ich lasse hier die grossen Excentricitäten Einzelner bei Seite, weil ich mich bestrebe die Typenformeln in ihrer einfachsten Gestalt zu geben.

Die Polarformeln für das Kalium- und Hydriumacetat sollen zeigen, dass sich diese Verbindungen in ihren Reactionen genau so verhalten wie Chlorwasserstoff oder Kaliumchlorür, dass in ihnen dem elektropositiven Kalium und Wasserstoff die übrigen Bestandtheile der Verbindungen ebenso polar gegenüberstehen, wie in dem Chlorwasserstoff und Kaliumchlorür dem Kalium und Wasserstoff das Chlor gegenübersteht. Will man aber diese Verbindungen noch weiter mit anorganischen Salzen vergleichen, so könnten wohl keine bessern als die arsenigsauren und antimonigsauren Salze gewählt werden.

Auf den multiplen Typ Wasser-Wasser: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ und Wasser-Wasser-Wasser: $\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ wurden bezogen:

Typische Formeln		Polarformeln	
Bernsteinsäure:	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4H_4O_2} \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$	Hydriumsuccinat;	$H_2(H_4C_4O_4)$
Bernsteinsaures Kali:	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_4H_4O_2} \\ K_2\end{matrix}\right\} O_2$	Kaliumsuccinat:	$K_2(H_4C_4O_4)$
Glycol:	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4} \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$	Aethylenhydrat:	$(H_4C_2)H_2, O_2$

In der Bernsteinsäure wird ein zweiatomiges sauerstoffhaltiges Radical Succinyl: $C_4H_4O_2$ angenommen, mit diesem wären zwei Atome typischer Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff zur secundären Wasserform verbunden. Es ist möglich, dass in diesem Salz der Sauerstoff in verschiedener Function enthalten ist, aber das Radical $C_4H_4O_2$ ist noch nicht einmal wahrscheinlich gemacht, man könnte darin eben so gut das Radical C_4H_4O annehmen. — Ich betrachte die Succinate ebenfalls als zweibasische (oder diodige) Salze, wie diess überhaupt schon seit lange geschied und gebe ihnen die generelle Formel: $Me_2(H_4C_4O_4)$, und zwar nicht einem besondern System zu lieb, sondern weil dadurch ihr chemisches Verhalten am einfachsten ausgedrückt ist. Will man in diesen Salzen das Radical: (H_4C_4) annehmen, wie diess oben Seite 824 geschehen ist, so würde ihre Formel ganz mit der der Sulfate übereinstimmen:

$$Me_2SO_4 \div Me_2(H_4C_4)O_4;$$

Ich habe schon oben angeführt, dass man in den Sulfaten den Schwefel und sämmtliches Oxygen als dem Metall polar gegenüberstehend betrachten kann und habe desshalb das eine Mischungsgewicht Schwefel und die 4 Mgte. Oxygen in eine Klammer eingeschlossen und hervorgehoben, dass sich die Sulfate in dieser Weise auf die Oxüre beziehen liessen: $Me_2(SO_4) \div Me_2O$; zugleich wurde angeführt, dass aus dieser Betrachtung hervorgeht, wie die Elemente auch als intermediäre Glieder ihren mono-, di- und triodigen Charakter beibehielten. In dieser Weise können nun allerdings die diodigen Salze auf das Wasser oder die Oxüre überhaupt bezogen werden, weil sowohl diese als jene 2 Mgte. Metall als elektropositiven Bestandtheil enthalten, aber diese Art von Beziehung ist von der typischen sehr weit verschieden.

Die Formel des Glycols stimmt mit der Polarformel überein. In der typischen Formel wird das Glycol als zweiatomig bezeichnet. Ich nenne es, was auf dasselbe herauskommt, ein diodiges Radical, wie das Titan ein diodiges Element. Durch beide Formeln wird gleich gut angezeigt, dass 1 Mgt. Aethylen 2 Mgtn. Wasserstoff aequivalent ist.

Zur tertiären Wasserform gehören z. B.:

	Typische Formel		Polarformel
Citronensäure:	$\left.\begin{matrix} C_6\overset{'''}{H_5}O_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O$	Hydriumcitrylat:	$H_3\,(H_5\,C_6\,O_7)$
Glycerin:	$\left.\begin{matrix} C_3\overset{'''}{H_5} \\ H_3 \end{matrix}\right\} O$	Lipylhydrat:	$(H_5\,C_3)\,H_3,\,O_3$.

Um die Citronensäure auf die tertiäre Wasserform zu beziehen muss in ihr ein 3atomiges Radical Citryl: $C_6\overset{'''}{H_5}O_4$ angenommen werden, welches sich an der Stelle von 3 Atomen Wasserstoff befindet. Typisch muss man sich die Lagerung der Atome ungefähr so vorstellen:

Typische Formel Wasser–Wasser–Wasser	Formel der Citronensäure
$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \\ \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}\right. \end{matrix}$	$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \\ \left\{\begin{matrix} \left.C_6H_5O_4\right\} O \\ \left.H\right\} O \end{matrix}\right. \end{matrix}$

Schade, dass man auf einer ziemlich ebenen Fläche schreiben muss, denn so können die Atome doch unmöglich gelagert sein, auf Tetraëdern oder Würfeln ging's vielleicht besser. Warum in dem Citryl gerade 4 Atom Sauerstoff angenommen werden, das wäre ein schwer zu lösendes Räthsel, wenn man nicht wüsste, das gerade 3 Atome Sauerstoff ausserhalb des Radicals sein müssen, um die tertiäre Wasserform voll zu machen. — Ich lege den Citraten die generelle Formel: $Me_3\,(H_5\,C_6\,O_7)$ bei, weil dieselbe ihren Eigenschaften am besten entspricht. Sie werden danach als dreibasische (triodige) Salze betrachtet: eine sehr alte Anschauungsweise. — Dass hier nicht alles Oxygen die gleiche Function hat, ist sehr wahrscheinlich; vielleicht gehören 2, vielleicht 4 Mgte. Oxygen zum Radical, bis jetzt wissen wir darüber jedoch noch gar Nichts.

Die triodigen organischen Salze lassen sich mit den Phosphaten vergleichen, und diese lassen sich, wie Seite 256 hervorgehoben, auf die Phosphüre oder Nitrüre beziehen:

$$Me_3PO_4 \div Me_3(PO_4) \div Me_3P \div Me_3N \div H_3N.$$

Durch diese Formeln will ich zeigen, wie die Phosphate allenfalls mit dem Ammoniak zusammenhängen, ohne dass von Typen die Rede zu sein braucht, denn es ist schon in dem Phosphor der triodige Charakter ausgesprochen. Mit dem Wasser hängen jene Salze in keiner Weise zusammen.

In dem Glycerin wird das dreiatomige Radical Glyceryl: C_3H_5 angenommen und zwar als an der Stelle von 3 Atomen Wasserstoff befindlich. Man stellt sich diess so vor:

Wasser-Wasser-Wasser	Glycerin
$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$ $\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O$ $\left\{\begin{array}{l}C_3H_5\end{array}\right\}O$ $\left.\begin{array}{l}H\end{array}\right\}O$

Wie durch das Glyceryl gerade von einem Wasseratom 2 Atome Wasserstoff, von einem andern Wasseratom nur 1 Atom Wasserstoff, vom 3ten Wasseratom gar kein Wasserstoffatom durch das Glyceryl vertreten werden kann, ist nicht so leicht zu begreifen, aber es muss so sein.

Ich nenne das in diesen Verbindungen enthaltene Radical: $H_5\,C_3$, wie diess schon lange geschieht: Lipyl, keinen Grund einsehend, warum in Folge der neuen Lehre der alte gute Name verlassen werden soll. —

Das Radical wird als triodig angenommen, weil dadurch die Lipylverbindungen solche Formeln erhalten, dass sie am meisten Uebersichtlichkeit gewähren. Ich nehme an, dass das Lipyl sich in seinen Verbindungen ungefähr so verhält wie Wismuth, und stets 3 Mgtn. Wasserstoff aequivalent ist. Ich gab dem Lipyloxyd die Formel: $(H_5\,C_3)_2\,O_3$, dem Lipylhydrat die Formel: $(H_5\,C_3)\,H_3,\,O_3$, weil in ihm die 3 Mgte. Wasserstoff ausserhalb des Radicals dieselbe Function haben, wie 1 Mgt. Lipyl. — Welche Eigenschaften des Glycerins können aber eine Vergleichung mit dem Wasser rechtfertigen? Nicht eine einzige. — Die Verbindung, welche ich Lipyloxyd nannte, von den Anhängern der Typenlehre aber Glyceryloxyd genannt wird, muss ebenfalls auf die vertripelte Wasserform bezogen werden. Wenn man Schreibmaterialien hat, so bietet diess auch keine weitern Schwierigkeiten dar. Man verfährt auf folgende Weise:

Tertiäre Wasserform	Glyceryloxyd
$\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\\\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\end{array}\right.$ $\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}O\end{array}\right.$	$\left.C_3H_5\right\}O$ $\}O$ $\left.C_3H_5\right\{O$

Man sieht hieraus, wie das in der Mitte stehende Atom Wasser, an das darüber und darunter stehende Atom seine zwei Atome Wasserstoff abgiebt, wodurch diese 3 Atome Wasserstoff erhalten, welche nun von dem 3atomigen Glyceryl vertreten werden. Dem Sauerstffatom des mittlern Wassers steht nun nichts mehr gegenüber, und doch fällt die Atomgruppe nicht ein.*) —

*) Man liesst nun zwar, dass in der Typenlehre durchaus nicht beabsichtigt wird durch die Formel das Arrangement der Atome auszudrücken. Diess steht jedoch in jedem Buch höchstens einmal; dafür ist aber tausendmal zu lesen, wie durch Umlagerung der Atome oder durch Vertretung von Atomen durch andere Atome in dieser oder jener Art, welche immer durch Bilder versinnlicht ist, diese oder jene Verbindung zu Stande komme. Es ist keine grosse Bescheidenheit, wenn man zugiebt, dass man ob der Lagerung nicht ganz in Sicherheit sei, es ist schon kühn genug, hier von Wahrscheinlichkeit zu sprechen.

Als Beispiele der primären, secundären und tertiären Ammoniakform mögen die Formeln folgender Stoffe genügen:

$$\text{Primärer Typ:}\ \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \text{Benzamid:}\ \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \text{Amidobenzoit:}\ (H_2N)(H_5C_7)O.$$

$$\text{Secundäner Typ:}\ \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \quad \text{Succinamid:}\ \left.\begin{matrix}C_4\overset{''}{H}_4O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \quad \text{Amidosuccinit:}\ (H_2N)_2(H_4C_4O_2).$$

$$\text{Tertiärer Typ:}\ \left.\begin{matrix}H_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3 \quad \text{Citramid:}\ \left.\begin{matrix}C_6\overset{'''}{H}_5O_4\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3 \quad \text{Amidocitrylit:}\ (H_2N)_3(H_5C_6O_4).$$

In dem Benzamid befindet sich an der Stelle von 1 Atom Wasserstoff das einatomige Radical Benzoyl: C_7H_5O, und es ist somit der Lehre genügt, nach den Eigenschaften und Reactionen wird nicht weiter gefragt. Das Benzamidatom muss die Ammoniakform haben, denn auf welche andere Form könnte man es ausserdem beziehen? Sollte man aber nicht das Amid selbst als ein einatomiges Radical betrachten können und hätte man dann nicht eine ganz schöne Wasserstoff-Wasserstoffform?

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H_2N\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Jedenfalls hat das Benzamid ebenso grosse Aehnlichkeit mit der Salzsäure, wie mit dem Ammoniak. — Ich gebe dem Benzamid die Formel: $(H_2N)(H_5C_7)O$ und nenne es Amidobenzoit. Durch die Formel und den Namen, soll seine Relation zu dem Ammoniumbenzoat: $(H_4N)(H_5C_7)O_2$ angezeigt sein und ausserdem soll diese Formel die Seite 810 erwähnten Entstehungsarten und Reactionen der Verbindung andeuten:

$2H_3N$	u.	$(H_5C_7)OCl$	geb.	$(H_4N)Cl$	u.	$H_2N(H_5C_7)O$
Ammoniak		Benzoyloxychlorid		Ammoniumchlorür		Amidobenzoit.

Das Chlor des Oxychlorids vereinigt sich mit 4 Mgtn. Wasserstoff und 1 Mgt. Nitrogen zu Ammoniumchlorür, es bleiben von den zwei Mgtn. Ammoniak demnach 2 Mgte. Wasserstoff und 1 Mgt. Nitrogen, welche als Radical gedacht, Amid genannt werden. Von dem Oxychlorid bleibt das Radical und 1 Mgt. Oxygen übrig, welche mit dem Amid zu der salzähnlichen Verbindung zusammentreten. — Wirkt das Chlor auf das Ammoniak allein, so entsteht Ammoniumchlorür und Nitrogen. Es tritt hiebei nie das Amid auf, da dasselbe nicht im isolirten Zustand existiren zu können scheint. Es kann daher sämmtlicher Wasserstoff von einem Theil des Ammoniaks an der Ammoniumbildung Theil nehmen, während Nitrogen frei wird.

Hier aber wird durch das in Folge der Ammoniumchlorürbildung auftre-

tende, sich elektronegativ verhaltende Oxyd : $H_5 C_7 O$ *) oder was dasselbe sagt, durch die Möglichkeit des Entstehens einer Verbindung, in welche das Amid mit elektropositiver Function eintreten kann, dem völligen Verbrauch des Hydriums eines Antheils des Ammoniaks entgegenwirkt. — Aehnliche Reactionen sehen wir stets eintreten, wenn zwei Verbindungen mit einander in Berührung kommen, in welchen die Elemente nicht nach der grössten elektrischen Differenz mit einander verbunden sind, oder wenn sich Verbindungen in Lösung befinden, deren Bestandtheile sich dann stets so umsetzen, dass der schwer löslichste nnd leicht löslichste Körper entsteht, oder wenn Gemenge von Verbindungen dem Einfluss der Wärme unterworfen werden, wobei sich ihre Bestandtheile immer so mit einander verbinden, dass die leichtflüchtigste und schwerflüchtigste Verbindung daraus hervorgeht, vorausgesetzt natürlich, dass überhaupt die zur Bildung einer flüchtigen Verbindung nothwendigen Elemente vorhanden sind. Was nun die Reactionen des Amidobenzoits betrifft, so werden folgende genügen, um das Gesagte zu bestätigen:

$(H_2 N)\ (H_5 C_7) O$	u.	$K H O$	giebt	$H_3 N$	u.	$K\ (H_5 C_7) O_2$
Amidobenzoit		Kaliumhydrat		Ammoniak		Kaliumbenzoat.

$(H_2 N)\ (H_5 C_7)\ O$	u.	$H Cl$	u.	$H_2 O$	giebt	$(H_4 N) Cl$	u.	$H\ (H_5 C_7)\ O_2$
Amidobenzoit		Hydro-chlorür		Wasser		Ammonium-chlorür		Hydro-benzoat.

Das Kalium des Kaliumhydrats (im ersten Schema) bietet dem elektronegativen Factor des Amidobenzoits einen grösseren elektrischen Gegensatz als das Amid, wodurch die Möglichkeit zur Bildung von Kaliumbenzoit vorhanden ist, zu gleicher Zeit begegnen wir der Möglichkeit einer Ammoniakbildung durch den Wasserstoff des Hydrats, so wie der Eigenschaft des Kaliumbenzoits sich sehr leicht mit Oxygen zu einer sehr beständigen Verbindung vereinigen zn können, und das Resultat ist daher Bildung von Ammoniak und Kaliumbenzoat. — Ebenso, wenn wir das zweite Schema näher betrachten. Das Amidobenzoit und Wasser können für sich schon Ammoniumbenzoat bilden. Die Ammoniumbildung wird aber noch beschleunigt durch die Gegenwart des Chlors, welches dem Ammonium einen stärkern elektrischen Gegensatz bietet als das Benzoyloxyd: $(H_5 C_7) O_2$. Es entstehen also auch hier diejenigen Verbindungen, wie sie der stärksten elektrischen Differenz der Bestandtheile entsprechen.

Eine andere Bildung des Amidobenzoits zeigt folgendes Schema:

$2 H_3 N$	u.	$(H_5 C_7)_2 O_3$	geb.	$H_2 O$	u.	$2\ (H_2 N)\ (H_5 C_7)\ O.$
Ammoniak		Benzoyloxyd		Wasser		Amidobenzoit.

Würde sich das Ammoniak direct mit dem Oxyd vereinigen, so würden

*) Dieses kann in unserm Fall als Radical genommen werden wie: Cl O u. $Cl O_3$ in K (Cl O) und K $(Cl O_3)$; aber durchaus nicht im Sinne der Typenlehre, d. h. in irgend welcher elektropositiven Function, wie aus der Formel: $\left.\begin{matrix}C_7 H_5 O\\H\end{matrix}\right\}$ hervorgehen würde.

daraus Verbindungen der Formeln: $(H_3N)\ (H_5C_7)_2\ O_3$ oder $(H_3N)_2\ (H_5C_7)_2\ O_3$ hervorgehen. Nun nimmt aber das Ammoniak so gut wie nie an chemischen Reactionen als elektropositiver Factor Antheil; statt des Ammoniaks tritt daher Amid auf, da zugleich ein Theil des Oxygens des Oxyds mit dem übrigen Wasserstoff des Ammoniaks das weniger flüchtige Wasser liefern kann, und diess um so mehr, weil dem restirenden Theil des Oxyds als elektronegativer Factor das auftretende Amid als elektropositiv gegenüber tritt. Es bedingt demnach das Auftreten des Wassers zugleich die Bildung des Amidobenzoits und umgekehrt.

Für das Succinamid und Citramid hat man obige Atomgruppen wohl aus keinem andern Grunde erdacht, als um die Elasticität der neuen Lehre zu offenbaren. — Ich habe denselben die Formeln: $(H_2N)_2\ (H_4C_4O_2)$ und $(H_2N)_3\ (H_5C_6O_4)$ beigelegt, um ihre Relation zu den entsprechenden Ammoniumsalzen anzudeuten und diess wird dadurch sicher ebenso gut erreicht, wie durch die tertiäre Ammoniakform, wenn auch mit viel weniger egyptischer Weisheit und moderner Ueberschwänglichkeit.

Ueber Anwendung, Gebrauch und Nutzen des gemischten Typ Ammoniak-Wasser giebt man gewöhnlich folgende Beispiele:

$$\text{Ammoniak-Wasser}\quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \text{Tetraethylammoniumoxydhydrat}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N\ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \text{Tetraethylammoniumhydrat}\quad ((H_5C_2)_4N)\ H,O.$$

Wie gelangte man zu der Kenntniss, dass in dieser Verbindung, wie durch die typische Formel so schön ausgedrückt ist, die vier Atome Aethyl nicht die gleiche Function haben; dass **eines** im Wasser- und drei im Ammoniakatom stecken? Nach solchen Formeln möchte man allerdings staunen, wieweit schon der menschliche Geist in die tiefsten Tiefen der Naturgeheimnisse eingedrungen ist. Wie ärmlich nehmen sich dagegen die andern Formeln aus, welche nichts anzeigen, als dass diese Verbindung die Eigenschaften eines Hydrats hat, und daher in ihr den 4 Mgtn. Aethyl sammt dem Nitrogen die Function eines Metalls zukommt. —

$$\text{Ammoniak-Wasser}\quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \text{Succinaminsäure}\quad \left.\begin{matrix}H\\H\\C_4H_4O_2''\end{matrix}\right\}N\ \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2''\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \text{Hydrium-Amidosuccinat}\quad H\,(H_2N),\ (H_4C_4O_3).$$

Kann es eine einfachere Atomlagerung geben? Die Succinaminsäure hängt mit dem Succinamid, für welches die typische Formel: $\left.\begin{matrix}C_4\overset{''}{H}_4O_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ gegeben wird, aufs innigste zusammen, beide Stoffe, vorausgesetzt, dass man die Succinaminsäure darstellen kann, woran nicht zu zweifeln ist, wären sicher in ihrem chemischen Verhalten zum verwechseln ähnlich; man suche nun

diese Aehnlichkeit in den Formeln. Die Typenlehre bringt es fertig, die unähnlichsten Stoffe auf denselben Typ, ganz ähnliche Stoffe dagegen auf ganz verschiedene Typen zu beziehen; ob dadurch Verwirrung entsteht, ist gleichgültig, wenn nur das System gerettet ist. — In dem Succinamid sind 2 Atome Wasserstoff des secundären Ammoniaks durch das 2atomige Succinyl ersetzt, in der Succinaminsäure sind ebenfalls durch das Succinyl 2 Atome Wasserstoff ersetzt, aber hier in einem ganz andern Typ, und zwar wunderbar tiefsinnig ist es ausgedacht, das Atom Succinyl befindet sich an zwei Orten zugleich, es ist an der Stelle von 1 Atom Wasserstoff im Ammoniak und an der Stelle von einem Atom Wasserstoff des Wasseratoms. — Kann man hieraus nicht schliessen, dass die Atome die Eigenschaft besitzen, sich an verschiedenen Stellen zugleich befinden zu können?

Die Succinaminsäure ist noch nicht bekannt, man kennt aber das ihr analoge Silbersalz. Ich gebe ihm die Formel: $(H_2N)\,Ag, (H_4C_4O_3)$ und nenne es Amidosilbersuccinat, wodurch die Relation dieser Verbindung zum Ammonium-Silbersuccinat ausgedrückt sein soll:

$$(H_4N)\,Ag, (H_4C_4O_4) - H_2O = (H_2N)\,Ag, (H_4C_4O_3).$$

Endlich will ich noch zeigen, dass bei der Aufstellung der typischen Formeln für die anorganischen Verbindungen nicht weniger Scharfsinn vernichtet wurde, als diess bei den organischen Verbindungen geschah. Ich werde auch hier nur von den Formeln solcher Stoffe reden, welche dem Chemiker am häufigsten unter die Hand kommen, und dieselben wählen, an welchen eben die Anhänger der Typenlehre deren Vorzüglichkeit demonstriren.

In der Salpetersäure nimmt man das einatomige Radical Nitroyl: $\overset{\prime}{N}O_2$ an, (durchaus nicht zu verwechseln mit dem Nitrogendioxyd: NO_2) in der salpetrigen Säure dagegen das namenlose Radical: $\overset{\prime}{N}O$. (Auch dieses ist nicht mit dem Nitrogenmonoxyd: NO identisch, denn es scheint nach der Typenlehre vortheilhaft, auch für wirklich existirende im isolirten Zustand sehr wohl untersuchte Verbindungen gleich zusammengesetzte aber hypothetische anzunehmen). — Die hierher gehörigen Verbindungen werden nun wie folgt formulirt:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{N}O_2\\\overset{\prime}{N}O_2\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{N}O_2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{N}O\\\overset{\prime}{N}O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{N}O\\H\end{matrix}\right\}O$
Wasser	Salpetersäure-anhydrid	Salpetersäure-hydrat	Salpetrigsäure-anhydrid	Salpetrigsäure-hydrat.

So weit sieht Alles recht gut aus, aber welche Formeln erhalten nun die andern Nitrogenoxyde? Beim Stickstoffoxydul (Nitrogenoxür) giebt es keine Schwierigkeit, es lässt sich auf die Wasserform beziehen und wird $\left.\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\}O$. (Aber möchte hier nicht zu bedenken sein, dass das Nitrogen ein dreiatomiges Element ist? welche Formel aber dann?) — Das Stickstoffoxyd (Nitrogenmonoxyd) enthält auf 1 Volum Stickstoff ein Volum Sauerstoff. Welche Formel hiefür? Die Wasserstoff-Wasserstoffform? — $\left.\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\}$ — Das geht nicht; Sauer-

stoff zweiatomig, Stickstoff dreiatomig. Wo wird man nun diese Verbindung, sowie alle Monoxyde in dem System unterbringen? — Die Untersalpetersäure (Nitrogendioxyd: NO_2) enthält 2 Volume Sauerstoff und 1 Volum Stickstoff auf 2 Volume condensirt. Wenn nicht die Atomigkeiten dagegen wären, könnte man dem Körper die Formel: $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}N$ geben, aber das geht absolut nicht an. Soll man annehmen, dass auch diese Verbindung eine Verbindung mit sich selbst ist, indem in ihr 1 Atom Nitroyl mit 1 Atom Nitroyl verbunden wäre, wodurch die Wasserstoff-Wasserstoffform fertig wäre:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}N'O_2\\N'O_2\end{matrix}\right\};$$

aber auch das geht nicht, denn wo bliebe da die Condensation auf 2 Volume? — Wie beschwerlich ist es nicht, wenn man consequent sein will! —

In dem Schwefelsäureanhydrid wird das 2atomige Radical Sulfuryl: $S''O_2$ (nicht zu verwechseln mit dem wirklich existirenden Schwefeldioxyd: SO_2) angenommen, und die Verbindung auf den primären Wassertyp bezogen:

$$\text{Typ: } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \text{Schwefelsäureanhydrid: } S''O_2\}\,O$$

Es befindet sich in dem Atom des Anhydrids, an der Stelle der 2 Atom typischen Wasserstoffs das zweiatomige Radical Sulfuryl. Auf welche Weise lässt es sich aber auch nur im Entferntesten rechtfertigen, in dieser einfachen Verbindung den Sauerstoff in verschiedener Function anzunehmen? Weiter oben sahen wir stets, dass die Hydrate der Säuren auf denselben Typ bezogen wurden, wie die Anhydride; damit nun aber Abwechslung in's System komme, wird das Hydrat der Schwefelsäure plötzlich auf einen andern Typ, wie das Anhydrid bezogen, nämlich auf die doppelte Wasserform. Man schreibt flugs:

$$\text{Wasser-Wassertyp: } \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \text{Schwefelsäurehydrat: } \left.\begin{matrix}S''O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Warum wird aber nicht auch das Anhydrid auf den secundären Wassertyp bezogen, denn die Formel: $\left.\begin{matrix}S''O_2\\S''O_2\end{matrix}\right\}O_2$ sieht doch auch nicht übel aus. Der Umstand, dass diese Formel 4 Volumen des Gases entspricht, kann hier nichts schaden, denn auch die Formel: $\left.\begin{matrix}S''O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ drückt 4 Volume Gas aus. — Wollte man zugestehen, dass unter gewissen Umständen der Schwefel auch dreiatomig sein kann, wofür z. B. die Formel des Schwefelsäureanhydrid spricht, so liesse sich Letzteres auf den Ammoniaktyp, so wie das Hydrat auf den gemischten Wasser-Ammoniaktyp beziehen:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}S \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\\O\end{matrix}\right\}S\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

Im Ammoniak sind die 3 Volume Wasserstoff mit dem 1 Volum Stickstoff auf 2 Volume condensirt. Im Schwefelsäureanhydrid sind die 3 Volume Sauerstoff mit dem 1 Volum Schwefel auf 2 Volume condensirt. Es stimmt also Alles überein. —

In Betreff des Hydrats der schwefligen Säure hat man noch nicht mit Sicherheit die Lagerung der Atome erforscht. Man ist im Zweifel, ob man in dieser Verbindung ebenfalls das zweiatomige Radical Sulfuryl: $\overset{''}{S}O_2$ oder ein anderes, bis jetzt namenloses zweiatomiges Radical: $\overset{''}{S}O$ annehmen soll. —

Bei Annahme des letztern würde die Formel des Anhydrids: $\overset{''}{S}O\}O$. Also auch hier der Sauerstoff in zwei ganz verschiedenen Functionen. Man hat es wirklich weit gebracht. Man weiss schon jetzt, obgleich unsere Wissenschaft noch lange kein Saeculum zählt, dass, wenn Schwefel verbrennt, sich zuerst je ein Atom Schwefel an ein Atom Sauerstoff anlagert, und nun erst kann sich ein zweites Atom Sauerstoff mit dem entstandenen zweiatomigen Radical verbinden, wodurch endlich der blaue Dunst zum Vorschein kommt. Wie werden unsere Nachkommen staunen, dass wir diess Alles ohne Instrumente, durch blose Speculatiönchen herausgebracht. Das Hydrat der schwefligen Säure wird auf die secundäre Wasserform bezogen und giebt: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Bei der Annahme des Sulfuryls: $\overset{''}{S}O_2$ muss das Schwefligsäureanhydrid auf die secundäre Wasserstoffform bezogen werden: $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}$; $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O_2\\\overset{''}{S}O_2\end{matrix}\right\}$, aber es sind in der schwefligen Säure zwei Volume Sauerstoff mit 1 Volum Schwefelgas auf 2 Volume condensirt; desshalb wahrscheinlich wurde das Radical: $\overset{''}{S}O$ geschaffen.

Bei Annahme des Sulfuryls: $\overset{''}{S}O_2$ im Hydrat der schwefligen Säure wird die Sache noch schöner, indem nun die Verbindung auf den gemischten Wasserstoff-Wasserstoff-Wassertyp zu beziehen ist:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\\overset{''}{S}O_2\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}$$

Obgleich nun die schweflige Säure entschieden zweibasisch ist, so möchte ich mich doch für letztere Formel entscheiden, erstens wird dadurch die Chemie um ein schönes Bild reicher und zweitens wäre der gemischte Typ nicht ganz umsonst aufgestellt.

Am fruchtbarsten aber und in ihrer vollen schöpferischen Kraft zeigt

sich die Typenlehre bei der Aufstellung der Formeln für die Hydrate der verschiedenen Phosphorsäuren.

Das Hydrat der dreibasischen Phosphorsäure (Trihydriumphosphat: H_3PO_4) wird auf die tertiäre Wasserform bezogen und zwar dadurch, dass in ihr an die Stelle von 3 Atomen Wasserstoff das 3atomige Radical Phosphoryl: $\overset{'''}{P}O$ tritt:

$$\begin{array}{lcl} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O & \qquad & \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O & & \left.\begin{matrix}\\ \overset{'''}{P}O\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O & & \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O. \end{array}$$

Dieses dreiatomige Radical Phosphoryl ist ein gar merkwürdiger Körper; er hat die Fähigkeit aus dem ersten Atom Wasser gar kein Wasserstoffatom auszuscheiden, aus dem zweiten Atom Wasser verdrängt er die 2 Atome Wasserstoff, aus dem dritten Atom Wasser aber nur 1 Atom Wasserstoff. Sollte das Phosphoryl nicht einmal irre werden können und aus je 1 Atom Wasser ein Atom Wasserstoff ausscheiden, so dass es sich in allen 3 Wasseratomen zugleich befände?

Das Hydrat der einbasischen Phosphorsäure (Hydriumphosphat: $H\,P\,O_3$) wird mittelst des 3atomigen Radicals Phosphoryl auf den secundären Wassertyp bezogen:

$$\begin{array}{lclcl} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O & \qquad & \left.\begin{matrix}\\ \overset{'''}{P}O\end{matrix}\right\}O & \quad \text{oder:} \quad & \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O\\ \\ \\ H\end{matrix}\right\}O_2 \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O & & \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O & & \end{array}$$

Aber worauf bezieht man nun das Hydrat der zweibasischen Phosphorsäure (Tetrahydriumphosphat: $H_4\,P_2\,O_7$)? — Die Typenlehre kennt kein unüberwindliches Hinderniss. Sie hilft sich durch die Annahme einer quinquiblen Wasserform. — Man verfährt wie folgt:

$$\begin{array}{lcl} \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O & \qquad & \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O & & \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O & & \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O & & \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}O\end{matrix}\right\}O \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O & & \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}O \end{array}$$

Auf diese Weise lässt sich nun freilich etwas leisten. Ausser dass man nach der Typenlehre durch rechtes Mischen und Mutipeln den Vortheil erreicht

die unendliche Anzahl von Verbindungen auf einige Haupt- und abgeleitete Typen zu beziehen, scheint sie noch den Beweis liefern zu wollen, dass aus den empirischen Wissenschaften alle Anordnung nach Analogien verbannt werden müsse, indem nun durch die Typenlehre die Chemie auf die hohe Stufe der Speculation erhoben ist. — Ich habe oben schon bemerkt, wie sich's die Typenlehre angelegen sein lässt, die unähnlichsten Verbindungen gerade auf ein und denselben Typ zu beziehen; hier noch ein Beispiel:

$$\text{Arsenwasserstoff: } \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} As \qquad \text{Dreichfach-Chlorarsen: } \left.\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}\right\} As.$$

Und zur Vervollständigung will ich noch daran erinnern, dass man in dem Dreifach-Chlorarsen das Arsen mit drei Atomigkeiten, im Fünffach-Chlorarsen dagegen mit fünf Atomigkeiten begabt annimmt. Dasselbe gilt natürlich auch vom Phosphor etc.

Ein grosser Theil der anorganischen Verbindungen ist, so viel mir bekannt, noch gar nie mit typischen Formeln beglückt worden; so z. B. die Silicate, obgleich dort dem schöpferischen Geiste ein weiter Tummelplatz geboten ist und sich bei der Annahme von Formeln, wie die der zweibasischen Phosphorsäure, auch hier das System mit Elegance durchführen lassen würde. Der Nutzen der Formeln könnte eben so wenig in Frage kommen, wie derjenige der atomistischen Binärformeln; Formeln, die bloss aufgestellt zu sein scheinen, um dem Resultat der Analyse ein möglichst gelehrtes Ansehen zu geben. Von einem Merken dieser Formeln, oder von einer Anordnung der Silicate nach denselben kann nie die Rede sein. —

Die Formeln sind für das Studium der Chemie von der hervorragendsten Bedeutung, und die Aufstellung derselben gehört jedenfalls zu den höchsten Verdiensten, die sich *Berzelius* um die Wissenschaft erworben hat; aber aller Werth derselben muss verschwinden, wenn an ihre Stelle solche gesetzt werden, die sich nur derjenige aneignen kann, welcher das Studium der Chemie zu seinem Lebenszweck gemacht hat, wie diess in Betreff der typischen Formeln fast der Fall zu sein scheint. Der Schüler muss vor ihnen als vor einer unüberwindlichen Schwierigkeit zurückschrecken, und Diejenigen, welche die Chemie als Hülfswissenschaft gebrauchen, werden weder Zeit finden noch Lust haben sich damit vertraut zu machen, um so mehr, als nach der eignen Aussage der Anhänger der neuen Lehre, bei der Aufstellung der typischen Formeln »der Phantasie ziemlicher Spielraum gelassen ist.« — Und so schliesse ich denn in der sichern Zuversicht, dass sich die Typenlehre in der Aufstellung der gemischten und multiplen Typen ihr eigenes Grab gegraben hat, und dass die elektrochemische Theorie von *Berzelius*, wenn auch modificirt, bald wieder zur allgemeinen Anerkennung gelangen wird.

Register.

Abstossungskraft 23.
Acetamid 789.
Acetate 781.
Acetin 831.
Acetite 786
Aceton 788. 910.
—— *gechlortes* 789.
Acetonitril 751.
Acetyl 777. 780. 808.
—— oxychlorid 780.
—— oxyd 780. 912.
—— reihe 775.
—— sulfoxyd 786.
Achmit 717.
Acidum aceticum glaciale 781.
—— *carbonicum* 304.
—— *formicicum* 777.
—— *muriaticum* 56.
—— *nitricum* 212.
—— —— *fumans* 222.
—— *phosphoricum* 253.
—— —— *glaciale* 254.
—— *sulfuricum* 159.
—— *tartaricum* 836.
—— *uvicum* 838.
Aconitate 842.
Aconitin 846.
Aconitsäure 841.
Aconitylverbindungen 841.
Acrol 801.
Acroleïn 801.
Acryl 801.
—— reihe 800.
—— *säure* 801.
Acrylate 801.
Adipinsäure 825.
Adipyl 825.
Aepfelsäure 834.
Aequivalent 181. *s. a. Mischungsgewicht.*
Aequivalente Gewichte, elektrisch- 14.
Aequivalentgewicht 181.
Aesculetin 855.
Aesculin 855.
Aethal s. Cetylhydrat.
Aether 759. 761. 909.
—— *anaestheticus* 758.
—— *bildungsprocess* 759.
—— *schwefelsäure* 766.
Aether-schwefligsäure 766.
—— *sulfuricus* 759.
Aetherin 815.
Aethionate 818.
Aethionsäure 818.
—— —— *anhydrid* 818.
Aethyl 757. 815. 908.
—— acetat 784. 903.
—— *äther* 759.
—— *alkohol* 761. 827.
—— amidoxalit 774.
—— *amin* 764. 909.
—— ammoniumsalze 764. 918.
—— -Amyl 770.
—— —— harnstoff 886.
—— —— oxür 771.
—— —— *phenylamin* 804.
—— —— *phosphammonium-iodür* 772.
—— cyanür 758.
—— benzoat 809.
—— borat 768.
—— bromür 758.
—— —— *Wärme, spec.* 902.
—— -Butyl 770.
—— -*Butyral* 792.
—— butyrat 791.
—— butyrit 792.
—— caprat 795.
—— capronat 794.
—— -*Caprylamin* 773.
—— carbonat 766.
—— -*Cetyläther* 774.
—— -Cetyloxür 774.
—— chlorür 758.
—— —— *Wärme, spec.* 902.
—— citrylat 841.
—— cyanat 765.
—— cyanür 758.
—— dihydronitrür 909.
—— fluorür 758.
—— formiat 779. 903.
—— -*Glycerin* 831.
—— *glycol* 817.
—— —— *äther* 817.
—— harnstoff 886.
—— hydrat 761. 909.
—— —— *Wärme, spec.* 903.
—— -Hydrium, s. Hydro-Aethyl.
Aethyliodür 758.
Aethylkakodyl 765.
Aethyl-Kaliumoxalat 824.
—— lactat 821.
—— laurat 796.
—— *mercaptan* 763.
—— myristat 797.
—— *nitranilin* 805.
—— nitrat 767.
—— nitrür 764. 909.
—— oenanthylat 795.
—— oxalat 824.
—— *Oxalsäure* 824.
—— *oxamid* 823
—— oxür 759.
—— *oxyd* 759.
—— —— -*hydrat* 761.
—— —— -*kali* 763.
—— —— -*schwefelsaures* 766.
—— palmitat 797.
—— pelargylat 796.
—— -*Phenyläther* 803.
—— -Phenyloxür 803.
—— phosphat 767.
—— -*Phosphorsäure* 767.
—— phosphür 765.
—— propionat 790. 903.
—— *schwefelsäure* 766.
—— selenür 764.
—— silicate 767.
—— sulfat 766.
—— sulfoacetat 786.
—— —— cyanat 765.
—— —— *kohlensäure* 767.
—— —— hydrat 763.
—— sulfür 763.
—— tartrat 838.
—— tellurür 761.
—— valerat 793.
—— *wasserstoff* 908.
—— *weinsäure* 838.
Aethylen 320. 748. 815.
—— acetat 817.
—— äther 817.
—— bromid 817. 904.
—— chlorid 816.
—— disulfid 818.
—— hydrat 817. 913.
—— iodid 817.
—— monosulfid 818.
—— oxyd 817.

Aethylenreihe 814.
— sulfat 818.
— sulfhydrat 818.
Aetzbaryt 412.
— *kali* 379.
— *kalk* 428.
— *natron* 354.
— *sublimat* 611.
Affinirung 636.
Alabaster 431. 432.
Alanin 790.
Alaune 476. 477. 494. 514. 537.
Alaunerde, s. Thonerde.
Albit 727.
Albumin 876.
Albumine 875.
Aldehyd 787. 910.
— *ammoniak* 788.
Alembrothsalz 613.
Algarothpulver 286. 289.
Algerit 726.
Alizarin 859.
Alkalien 348.
Alkalimetalle 348.
Alkaloïde 842.
Alkanna 860.
Alkohol 761. 909.
— *absoluter* 762.
— *sulfuris* 317.
Alkohole, dreiatomige 827.
— *einatomige* 827.
— *zweiatomige* 827.
Alkoholometer 761.
Alkoholradicale, zweiatomige 815.
Allantoïn 883.
— *säure* 883.
Allotropie 132.
Alloxan 887.
— *säure* 887.
Alloxanate 887.
Alloxantin 888.
Allyl 799.
— *äther* 799.
— hydrat 800.
— *alkohol* 800.
— *amin* 800.
— ammoniumhydrat 800.
— — -Sulfocyanat 868.
— gruppe 799.
— harnstoff 886.
— -Hydriumsulfat 800.
— iodür 799.
— *mercaptan* 800.
— nitrür 800.
— oxür 799.
— *-Schwefelsäure* 800.
— sulfhydrat 800.
— sulfocyanat 800.
— sulfür 800.
Almandin 718.
Aloïn 856.
Aluminate 473.
Aluminid-Ammoniumchlorid 468.
— antimonate 480.
— arsenate 480.
— borate 480.
— borofluorid 470.
— carbonate 478.
— chlorat 474.
— chloret 474.
— chlorür 466.
— fluorür 469.
— hydrat 471.
— mellithylat 834.
— monodiodsalze 474.
— nitrat 479.
— oxür 470.
— oxalat 823.
— phosphate 479.
— silicate 478.
— silicofluorid 470.
— sulfat 474.
— sulfit 474.
— sulfür 473.
— verbindungen 466.
— -Zinkoxür 568.
Aluminium 444. 459.
— *Aequivalente des.* 464.
— *Mischungsgewicht des.* 460. 476.
— *Wärme, specif.* 900.
Aluminiumbromid 469.
— *bronze* 576.
— chlorid 460. 466.
— chromat 500.
— fluorid 469.
— iodür 469.
— oxyd 470.
— *oxydhydrat* 471.
— *sesquioxyd* 470.
— *sulfat* 474.
Aluminochloridsalze 466.
— verbindungen 466.
Amalgam 201.
Amalgame 610. 628.
Ameisensäure 777.
— *-Aethyläther* 779.
— *-Amyläther* 780.
— *-Methyläther* 779.
Amianth 716.
Amidacetit 789.
Amide 753.
Amidobenzoësäure 810.
— benzoit 810. 916.
— butyrit 792.
— carbonat 883.
— carbonit 883.
— citrylit 841. 916.
— *essigsäure* 785.
— Hydrium- s. Hydrium-amido-.
— malit 834.
— oxalit 823.
— propionit 790.
Amidosilbersuccinat 919.
— succinit 825. 916.
— tartarit 837.
— valerit 793.
Amine 753.
Ammelid 885.
Ammoniak 197.
s. auch Ammoniumoxyd.
Ammoniakalaun 477.
— -Aluminidsulfat 477.
— -Ammoniumcarbonat 403.
— carbonat 402.
— gummi 870.
— *kohlensaures* 402.
— lösung 203.
— *-Magnesia, arsensaure* 452.
— — *chromsaure* 500.
— — *phosphorsaure* 452.
— — *schwefelsaure* 449.
— *-Manganoxyd, schwefelsaures* 514.
— *Manganoxydul arsensaures* 516.
— — *phosphorsaures* 515.
— *schwefelsaures* 401.
— *schwefligsaures* 402.
— sulfat 401.
— sulfit 402.
— *typus* 904.
— *wässriges* 203.
Ammonium 348. 397. 410.
— acetat 782.
— acetit 788.
— -Acetylsulfit 788.
— amalgam 201. 202. 629.
— -Amidophthalat 874.
— antimonat 406.
— antimonochlorid 399.
— arsenate 406.
— arsenit 406.
— Bleisulfat 604.
— borat 406.
— borofluorid 399.
— bromür 398.
— butyrat 791.
— butyrit 792.
— capronat 794.
— carbonat 402.
— *carbonicum pyrooleosum* 404.
— chlorat 400.
— chloraurat 687.
— chloret 400.
— chlorit 400.
— chlorot 400.
— chlorür 200. 398.
— chromat 500.
— -Chromidsulfat 494.
— cyanat 746.
— cyanür 740.
— dichromat 500.

Ammonium-Dihydriumphosphat 405.
—— ferrochlorür 526.
—— ferrocyanür 742.
—— fluorür 398.
—— formiat 779.
—— -Hydrargidchlorür 613.
—— hydrat 204. 399.
—— -Hydriumcarbonat 402.
—— —— oxalat 823.
—— —— oxür 204.
—— —— phosphat, Di-, 405.
—— —— sulfür 205. 400.
—— —— urat 886.
—— —— selenür 205.
—— —— sulfit 401.
—— —— tellurür 205.
—— iodür 398.
—— iridiumchlorid 675.
—— isaethionat 818.
—— -Kobaltsulfat 544. 550.
—— -Manganidsulfat 514.
—— mellithylat 834.
—— molybdänat 704.
—— nitrat 405.
—— nitrit 404.
—— trinitrophenyloxür 805.
—— oxalat 823.
—— oxalurat 888.
—— oxür 399.
—— *oxyd* 399.
—— —— *äpfelsaures* 834.
—— —— *ameisensaures* 779.
—— —— *antimonsaures* 406.
—— —— *arsenigsaures* 406.
—— —— *arsensaures* 406.
—— —— *bernsteinsaures* 825.
—— —— *borsaures* 406.
—— —— *chlorigsaures* 400.
—— —— *chlorsaures* 400.
—— —— *chromsaures* 500.
—— —— *cyansaures* 746.
—— —— *essigsaures* 782.
—— —— *honigsteinsaures* 834.
—— —— *kohlensaures* 402.
—— —— *metaphosphorsaures* 406.
—— —— *molybdänsaures* 704.
—— —— *oxalsaures* 823.
—— —— *phenylsaures* 805.
—— —— *phosphorigsaures* 405.
—— —— *phosphorsaures* 405.
—— —— *phthalaminsaures* 874.
—— —— *salpetersaures* 405.
—— —— *salpetrigsaures* 404.
—— —— *schwefligsaures* 400.
—— —— *sulfozinnsaures* 662.
—— —— *überchlorsaures* 400.
Ammoniumoxyd übermangansaures 519.
—— —— *unterchlorigsaures* 400.
—— —— *unterphosphorigsaures* 405.
—— —— *weinsaures* 837.
—— —— *zinnsaures* 655.
—— palladochlorid 592.
—— phosphat 405.
—— phosphit 405.
—— phosphot 405.
—— *platinchlorid* 669.
—— platinochlorid 669.
—— propionat 790.
—— selenhydrat 205.
—— selenür 205.
—— silbersuccinat 919.
—— silicofluorid 399.
—— stannat 655.
—— stannochlorid 649.
—— —— fluorid 650.
—— succinat 825.
—— sulfat 401.
—— sulfit 400.
—— sulfoarsenat 406.
—— —— arsenit 406.
—— —— carbonat 404.
—— —— hydrat 205.
—— —— rutheniat 692.
—— —— stannat 662.
—— sulfür 205. 400.
—— tartrat 837.
—— tellurhydrat 205.
—— tellurür 205.
—— -Uranylcarbonat 560.
—— valerat 793.
—— vanadat 700.
—— wolframat 695.
—— Zinkchlorür 567.
—— —— sulfat 570.
—— *Zinnchlorid* 649.
—— —— *fluorid* 650.
Amygdalin 855.
—— *säure* 855.
Amyl 770.
—— acetat 784.
—— *äther* 771.
—— -Aethyloxalat 824.
—— *-alkohol* 771.
—— *aldehyd* 792.
—— *amin* 772.
—— benzoat 809.
—— butyrat 791.
—— capronit 794.
—— carbonat 772.
—— *-Cetyläther* 774.
—— —— oxür 774.
—— chlorür 771.
—— *citronensäure* 841.
—— cyanat 772.
—— cyanür 771.
—— -Dihydrocitrylat 841.
Amyldisulfocarbonsäure 772.
—— formiat 780.
—— *glycol* 819.
—— harnstoff 886.
—— hydrat 771.
—— —— *Wärme, spec.* 903.
—— iodür 771.
—— nitrat 772.
—— nitrit 772.
—— nitrür, Dihydro- 772.
—— *oxamid* 823.
—— oxür 771.
—— palmitat 797.
—— *-Phenyläther* 803.
—— —— oxür 803.
—— phosphat, Dihydro- 772.
—— *-Phosphorsäure* 772.
—— *schwefelsäure* 771.
—— silicat 772.
—— sulfat, Hydro- 771.
—— sulfocarbonat, Hydro- 772.
—— valerat 793.
—— *wasserstoff* 773.
—— *xanthogensäure* 882.
Amylen 819.
—— acetat 819.
—— bromid 819.
—— chlorid 819.
—— hydrat 819.
—— iodid 819.
Amylum 851.
Analcim 725.
Analyse 6.
—— *Elementar-* 894.
—— *der Nitrate* 221.
—— *des Nitrogendioxyds* 220.
—— *des Nitrogenoxyds* 235.
—— *der Sulfate* 178.
Anatas 719.
Anatomie, s. *Thieranatomie*.
Andesin 717.
Angelicyl 801.
Angelicasäure 801.
Anhydrit 431. 432.
Anilin 803.
—— *roth* 804.
—— *violett* 804.
Anion 10.
Anisaldehyd 814.
—— *öl* 866.
—— *säure* 814.
—— —— *anhydrid* 814.
Anisyl 814.
—— *chlorür* 814.
—— oxyd 814.
—— oxychlorid 814.
Anisylige Säure 814.
Anode 10.
Anorganische Chemie 734.
Anorthit 719.
Anthiarin 856.

Anthracit 300.
Anthranilsäure 863.
Anthophyllit 729.
Antichlor 363.
Antimon 283. 295.
—— *Mischungsgewicht des.* 294.
—— *Wärme, spec.* 900.
Antimonaethyl 765.
—— *aethyliumoxydhydrat* 765.
—— *amyl* 772.
—— *arsen* 295.
—— *blei* 603.
—— *blüthe* 287.
—— *chlorid* 285. 286.
—— *chlorür* 285.
—— dioxyd 292.
—— *eisen* 535.
—— *gold* 689.
—— *kupfer* 583.
—— *methyliumiodür* 755.
—— —— *oxydhydrat* 755.
—— *natrium* 358.
—— *nickel* 550.
—— *oxyd* 287.
—— —— *antimonsaures* 292.
—— —— *-Kali, weinsaures* 837.
—— —— *Wärme, spec.* 901.
—— oxysulfid 293.
—— pentachlorid 286.
—— pentasulfid 294.
—— pentoxyd 291.
—— *phosphor* 295.
—— *platin* 672.
—— *säure* 291.
—— —— *anhydrid* 291.
—— —— *wasserfreie* 291.
—— *saures Ammoniumoxyd* 406.
—— —— *-Antimonoxyd* 282.
—— —— *Baryt* 421.
—— —— *Beryllerde* 458.
—— —— *Bleioxyd* 607.
—— —— *Eisenoxyd* 539.
—— —— *Eisenoxydul* 539.
—— —— *Kadmiumoxyd* 573.
—— —— *Kali* 395. 396.
—— —— *Kupferoxyd* 591.
—— —— *Magnesia* 453.
—— —— *Manganoxydul* 516.
—— —— *Nickeloxydul* 552.
—— —— *Quecksilberoxyd* 628.
—— —— *Quecksilberoxydul* 628.
—— —— *Silberoxyd* 640.
—— —— *Thonerde* 480.
—— *silber* 636.
—— *sulfid* 294.
—— *sulfür* 292.
—— *superchlorid* 276.
Antimontribromid 287.
—— trichlorid 285. 288.
—— trifluorid 287.
—— triiodid 287.
—— trioxyd 287.
—— triselenit 295.
—— trisulfid 292.
—— *wasserstoff* 284. 564.
—— *zink* 569.
—— *zinn* 653.
Antimonate 292.
Antimonige Säure 287.
Antimoniges Sulfür 292.
Antimonite 288. 395.
Antimonium 283.
—— *crudum* 292.
Antimonüre 285.
Anziehungskraft 23.
Apatit 435.
Apophyllit 728.
Aqua chlorata 54.
—— *destillata* 94.
—— *Laurocerasi* 840.
—— *regia* 237.
Arachinsäure 798.
Arachyl 798.
Aragentan 547. 576.
Argentochlorür 634.
—— oxür 634.
Argentum 629.
Arragonit 434.
Arsenaethyliumhydrat 765.
Arsen 271. 295.
—— *Mischungsgewicht des.* 277.
—— *Nachweis des.* 274.
—— *Wärme, spec.* 000.
Arsenantimon 295.
—— *blei* 603.
—— *blüthe* 278.
—— *chlorid* 276.
—— *eisen* 535.
—— iodür 277.
—— *gold* 689.
—— *kies* 535.
—— *Kobalt* 544.
—— *kupfer* 583.
—— *methyliumiodür* 755.
—— *methyliumoxydhydrat* 755.
—— monosulfid 281.
—— *natrium* 358.
—— *nickel* 547. 549.
—— oxür 278.
—— oxychlorid 276.
—— pentachlorid 277.
—— pentasulfid 282.
—— pentoxyd 281.
—— *platin* 672.
—— *säureanhydrid* 281.
—— —— *hydrat* 281. 565.
—— *saure Ammoniak-Magnesia* 452.
Arsensaures Ammoniak-Manganoxydul 516
—— —— *Ammoniumoxyd* 406.
—— —— *Baryt* 421.
—— —— *Beryllerde* 458.
—— —— *Bleioxyd* 606.
—— —— *Chromoxyd* 495.
—— —— *Eisenoxyd* 539.
—— —— *Eisenoxydul* 539.
—— —— *Kadmiumoxyd* 573.
—— —— *Kali* 395.
—— —— *Kalk* 436.
—— —— *Kobaltoxydul* 545.
—— —— *Kupferoxyd* 590.
—— —— *Magnesia* 452.
—— —— *Manganoxydul* 516.
—— —— *Natron* 370.
—— —— *Nickeloxydul* 552.
—— —— *Quecksilberoxyd*
—— —— *Quecksilberoxydul* 628.
—— —— *Silberoxyd* 639.
—— —— *Thonerde* 480.
—— —— *Zinkoxyd* 571.
—— *silber* 636.
—— *spiegel* 274.
—— *suboxyd* 278.
—— *superchlorür* 276.
—— tribromid 277.
—— trichlorid 276.
triiodid 277.
trimethyl 755.
—— trioxyd 278. 901.
trisulfid 282.
—— *wasserstoff* 273. 564. 923.
—— *zink* 569.
—— *zinn* 653.
Arsenate 281.
Arsenige Säure 278.
Arseniges Sulfid 282.
Arsenigsäureanhydrid 278.
Arsenigsaures Ammoniumoxyd 406.
—— *Baryt* 421.
—— *Eisenoxyd* 540.
—— *Kali* 395.
—— *Kupferoxyd* 590.
—— *Magnesia* 452.
—— *Natron* 370.
—— *Quecksilberoxyd* 628.
—— *Quecksilberoxydul* 628.
—— *Silberoxyd* 639.
Arsenik 271. 278.
—— *rother* 282.
—— *weisser* 278.
Arsenite 280.
Arsenüre 275.
Arfvedsonit 729.
Asa foetida 870.
Asparagin 835.
Asparaginsäure 835.
Asphalt 872.

Assamar 847.
Atom Begriff des. 23.
—— *gewicht, Begriff des.* 28. 181.
—— *gruppen, Begriff des.* 30.
—— *zusammengesetztes s. Molekül.*
Atomistische Formeln der Sulfate 167.
Atomistische Theorie 23.
Atropin 845.
Attractionskraft s. Anziehungskraft.
Augit 729.
Aurate 688.
Auripigment 282.
Aurochloride 687.
Aurum 685.
—— *fulminans* 688.
Azote 193.
Azulmsäure 737.
Balaenyl 802.
Baldriansäure 792.
—— *-Aethyläther* 793.
—— *-Amyläther* 793.
—— *anhydrid* 792.
Bankazinn 644.
Barillasoda 365.
Barium 410.
—— -Aethylsulfat 766.
—— -Aluminidoxür 472.
—— antimonat 421.
—— arsenat, Tri-, 421.
—— arsenit 421.
—— borofluorid 412.
—— bromat 416.
—— bromür 411.
—— butyrat 791.
—— caprat 795.
—— carbonat 419.
—— chlorat 416.
—— chlorot 416.
—— chlorür 411.
—— chromat 500.
—— -Dihydriumphosphat 421.
—— ferrat 540.
—— fluorür 411.
—— -Hydrargidchlorür 613.
—— hydrat 412.
—— -Hydriumcarbonat 419.
—— -Hydriumphosphat, Di-, 420.
—— -Hydriumsulfat 417.
—— -Hydriumtellurat 418.
—— iodat 416.
—— iodür 411.
—— manganat 518.
—— mesoxalat 889.
—— -Methylcarbonat 757.
—— monoxyd 412.
—— nitrat 420.
Bariumoxür 412.
—— *oxyd* 412.
—— *oxydhydrat* 412.
—— pentathionat 418.
—— phosphat 420.
—— phosphit 420.
—— phosphot 420.
—— phosphür 415.
—— platinocyanür 745.
—— selenat 418.
—— selenit 418.
—— silicofluorid 411.
—— spectrum 442.
—— stannochlorid 649.
—— sulfantimonat 421.
—— sulfarsenat 421.
—— sulfarsenit 421.
—— sulfat 416.
—— sulfhydrat 415.
—— sulfit 416. 417.
—— sulfocarbonat 419.
—— sulfosulfat 417.
—— sulfür 414.
—— *superoxyd* 412.
—— *superoxydhydrat* 413.
—— tellurat 418.
—— valerat 793.
—— *-Zinnchlorid* 649.
Baryt 412.
—— *ätherschwefelsauer* 766.
—— *arsenigsaurer* 421.
—— *arsensaurer* 421.
—— *antimonsaurer* 421.
—— *bromsaurer* 416.
—— *chlorsaures* 416.
—— *chromsaurer* 500.
—— *dithionigsaurer* 417.
—— *dithionsaurer* 417.
—— *eisensaurer* 540.
—— *hydrat* 412.
—— *iodsaurer* 416.
—— *kohlensaurer* 419.
—— *mangansaures* 518.
—— *metaphosphorsaurer* 420.
—— *paraphosphorsaurer* 421.
—— *pentathionsaurer* 418.
—— *phosphorigsaurer* 420.
—— *phosphorsaurer* 420. 421.
—— *pyrophosphorsaurer* 421.
—— *salpetersaurer* 420.
—— *schwefelsaurer* 416. 417.
—— *schwefligsaurer* 416.
—— *selenigsaurer* 418.
—— *selensaurer* 418.
—— *tellursaurer* 418.
—— *tetrathionsaurer* 417.
—— *unterchlorigsaurer* 416.
—— *unterphosphorigsaurer* 420.
—— *wasser* 412.
Basen, organische 788.
Basis, Begriff ders. 168.
Bassorin 852.
Baumöl 833.
Beaumé'scher Schnellfluss 392.
Behensäure 798.
Behenyl 798.
Benzaceton 810.
—— *aldehyd* 809.
—— *amid* 810. 916.
—— *aminsäure* 810.
Benzin 804.
Benzoate 808.
Benzoeharz 808. 869.
—— *säure* 808.
—— —— *-Aethyläther* 809.
—— —— *-Amyläther* 809.
—— —— *anhydrid* 807.
—— —— *-Phenyläther* 809.
—— *saure Salze* 808.
Benzoglycolsäure 811.
Benzol 804. 904.
Benzon 804.
Benzophenon 810.
Benzoyl 807.
—— *-Acetylanhydrid* 807.
—— -Acetyloxyd 807.
—— oxychlorid 807. 911.
—— *chlorür* 807.
—— oxybromid 808.
—— oxyd 807. 911.
—— oxyiodid 808.
—— reihe 807.
—— *-Valerylanhydrid* 807
—— -Valeryloxyd 907.
—— *wasserstoff* 809.
Benzyl 805. 807.
—— *äther* 805.
—— *alkohol* 805.
—— *amin* 806.
—— chlorür 805.
—— hydrat 805.
—— oxür 805.
—— *wasserstoff* 806.
Bergamottöl 866.
Bergblau 589.
Bergholz 726.
Bergkrystall 323.
Berlinerblau 742.
Bernstein 871.
—— *säure* 824. 913.
—— —— *anhydrid* 824.
—— *saure Salze* 824.
Berthollet's Knallsilber 635.
Beryll 454. 717.
Beryllerde 455.
—— *antimonsaure* 458.
—— *arsensaure* 458.
—— *chromsaure* 500.
—— *hydrat* 455.
—— *kieselsaure* 458.
—— *kohlensaure* 458.
—— *schwefelsaure* 457.
—— *schwefligsaure* 457.
—— *phosphorsaure* 458.
—— *salpetersaure* 458.

Beryllium 444. 454.
— *Mischungsgewicht des.* 457.
Beryllium-Aluminidoxür 473.
— -Ammoniumcarbonat 458.
— antimonate 458.
— arsenate 458.
— bromür 455.
— carbonat 458.
— chlorür 454.
— chromat 500.
— fluorür 455.
— hydrat 455.
— iodür 455.
— -Kaliumsulfat 457.
— -Natriumhydrat 455.
— -Natriumoxür 455.
— nitrat 458.
— *oxür* 455.
— *oxyd* 455.
— phosphate 458.
— silicate 458.
— sulfat 457.
— sulfit 456.
— sulfür 456.
Bi-, s. *Di-*.
Bienenwachs 774. 797. 798.
Bier 762.
Binärtheorie 123. 168.
Bismaethyl 765.
Bismuthate 683.
Bismuthum 679.
Bismuthylhydrat 682.
— nitrat 684.
— sulfat 684.
Bittererde 447.
Bittermandelöl 809.
— *künstliches* 805.
Bittersalz 449.
Bitterspath 451.
Bitterstoffe 856.
Bitumen 872.
Biuret 885.
Blättertellur 685.
Blanc fixe 512.
Blattgold 576.
Blattgrün 864.
Blattsilber, unechtes 663.
Blau, Berliner 742.
— *Pariser* 742.
— *Sächsisch* 863
— *Thenard's* 543.
— *Turnbull's* 743.
Blauholz 859.
Blausäure 737.
Blei 562. 596.
— *Mischungsgew. des.* 607.
— *Wärme, spec.* 900.
Bleiacetat 782
— amalgam 629.
— antimonat 607.
— antimonür 603.
Bleiarsenat 606.
— arsenür 603.
— *baum* 598.
— borate 607.
— bromid 599.
— bromür 599.
— carbonat 604.
— *chlorid* 598.
— chlorür 598.
— chromat 607.
— -Dihydriumacetat 782.
— *essig* 783.
— *fluorid* 599.
— fluorür 599.
— *folie* 597.
— formiat 779.
— *glätte* 597. 600.
— *glanz* 596. 602.
— *glas* 605.
— hydrat 600.
— *iodid* 599.
— iodür 599.
— *kolik* 598.
— malat 835.
— molybdat 703.
— monoxyd 601.
— nitrat 605.
— nitrit 605.
— oxür 599.
— — *Wärme, spec.* 901.
— oxychlorid 600.
— oxyd 600.
— *oxyd* 599.
— — *ameisensaures* 779.
— — *antimonsaurns* 607.
— — *äpfelsaures* 835.
— — *arsensaures* 606.
— — *borsaures* 607.
— — *chromsaures* 607.
— — *essigsaures* 782. 783.
— — *kieselsaures* 605.
— — *kohlensaures* 604.
— — *molybdänsaures* 704.
— — *phosphorsaures* 606
— — *salpetersaures* 605.
— — *schwefelsaures* 603.
— — *schwefligsaures* 603.
— *oxydhydrat* 600.
— phosphat 606.
— phosphür 603.
— selenür 603.
— *sesquioxyd* 600.
— silicate 605.
— silicofluorid 599.
— *stein* 597.
— *suboxyd* 599.
— sulfantimonat 607.
— sulfat 603.
— sulfit 603.
Bleisulfobutyrat 792.
— sulfosulfat 604.
— sulfür 602.
— *sulfuret* 602.
— *superoxyd* 601.
— vanadat 701.
— *weiss* 604.
— *zucker* 782.
Bleichflüssigkeit 358.
— *kalk* 430.
— *salze* 111.
Blutcasein 879.
— *farbstoff* 864. 879.
— *faserstoff* 877.
— *laugensalz, gelbes* 741.
— — *rothes* 743.
— *stein* 530.
Bohnerz 698.
Bor 338.
— bromid 341.
— *chlorid* 340.
— *fluoraluminium* 470.
— *fluorbarium* 412.
— *fluormagnesium* 447.
— nitrür 343.
— *säure, wasserhaltige* 341. 565.
— — *-Aethyläther* 768.
— — *anhydrid* 341.
— — *-Methyläther* 757.
— *saures Ammoniumoxyd* 406.
— — *Bleioxyd* 907.
— — *Chromoxyd* 495.
— — *Eisenoxyd* 540.
— — *Eisenoxydul* 540.
— — *-Kadmiumoxyd* 573.
— — *Kali* 397.
— — *Kalk* 436.
— — *Kobaltoxydul* 545.
— — *Kupferoxyd* 591.
— — *Magnesia* 453.
— — *Manganoxydul* 516.
— — *Natron* 372.
— — *Silberoxyd* 640.
— — *Thonerde* 480.
— — *Zinkoxyd* 571.
— — *Zinnoxydul* 654.
— *stickstoff* 343.
— trichlorid 340.
— trifluorid 339.
— trioxyd 341.
— trisulfid 345.
Boracit 453.
Borate 342.
Boratium 338.
Borax 372.
— *gebrannter* 372.
— *glas* 373.
Borneocamphor 867.
Boron 298. 338.
— *Mischungsgew. des.* 373.

Borum 338.
Botanik, Objekt drs. 2.
Branntwein 762.
Braunbleierz 701.
Brauneisenstein 532.
Braunit 509. 510.
Braunkohle 300. 893.
Braunschweiger Grün 578.
Braunstein 510.
Brechweinstein 837.
Brennöl s. Rapsöl 833.
Brennstahl 523.
Brennzölsäure 825.
Brom 63.
—— *Mischungsgew. des.* 633.
—— *Wärme, spec.* 900. 902.
Bromäthyl 758.
—— *aluminium* 469.
—— *ammonium* 398.
—— *barium* 411.
—— *benzoyl* 808.
—— *beryllium* 455.
—— *blei* 599.
—— *bor* 341.
—— *calcium* 426.
—— chlorür 67.
—— *elayl* 817.
—— *hydrin* 830.
—— hydriumnitrür 210.
—— *kadmium* 572.
—— *kalium* 377.
—— *kupfer* 578.
—— *mangan* 508.
—— *naphthalin* 874.
—— *natrium* 353.
—— nitrür 210.
—— oxür 125.
—— *schwefel* 143.
—— *selen* 185.
—— *silber* 633.
—— *stickstoff* 210.
—— *strontium* 424.
—— *säurehydrat* 125. 564.
—— *saurer Baryt* 416.
—— —— *Eisenoxydul* 536.
—— —— *Kupferoxyd* 583.
—— —— *Natron* 359.
—— —— *Nickeloxydul* 550.
—— —— *Quecksilberoxyd* 620.
—— —— *Quecksilberoxydul* 620.
—— —— *Silberoxyd* 636.
—— —— *Zinkoxyd* 569.
—— *silicium* 330.
—— *tellurkalium* 378.
—— *wasserstoffsäure* 64. 66.
—— *zink* 567.
Bromür, *Begriff des.* 64.
Brucin 845.
Brucit 447.
Bronze 663.
Bronzit 716.
Brookit 740.
Brunnenwasser 94.
Buntkupfererz 583.
Butyllactylsäure 821.
Butter 832.
Buttersäure 791.
—— —— *-Aethyläther* 791.
—— —— *-Amyläther* 791.
—— —— *anhydrid* 790.
—— —— *-Methyläther* 791.
Butyl 769.
—— acetat 784.
—— *äther* 769.
—— *-Aethyläther* 770.
—— -Aethyloxür 770.
—— *aldehyd* 792.
—— *alkohol* 770.
—— *amin* 770.
—— Amyl 770.
—— butyrit 792.
—— carbonat 770.
—— chlorür 769.
—— cyanür 769.
—— formiat 903.
—— *glycol* 819.
—— hydrat 770.
—— —— *Wärme, spec.* 903.
—— iodür 769.
—— lactyl 815. 821.
—— *mercaptan* 770.
—— nitrat 770.
—— nitrür, Dihydro- 770.
—— oxür 769.
—— *schwefelsäure* 770.
—— sulfat, Hydro- 770.
—— sulfür, Hydro- 770.
—— valerit 793.
Butylen 815. 818.
—— acetat 819.
—— bromid 819.
—— —— *Siedepunkt* 904.
—— chlorid 819.
—— hydrat 819.
Butylamid 792.
Butyrate 791.
Butyrin 851.
Butyron 792.
Butyrum Antimonii 285.
Butyryl 777. 790.
—— oxychlorid 791.
—— oxyd 790.
Cadmium s. Kadmium.
Caementkupfer 575.
—— *stahl* 523.
—— *wasser* 584.
Caesium 444.
Caffeïn 846.
Calcium 410. 425.
—— -Aethylsulfat 766.
—— -Aluminidoxür 473.
—— benzoat 809.
—— borat 436.
—— bromür 426.
Calciumbutyrat 791.
—— carbonat 433.
—— chlorat 431.
—— chloraurat 687.
—— chlorot 430.
—— chloroxür 111. 430.
—— chlorür 426.
—— chromate 500.
—— citrylat 841.
—— -Dihydriummeconat 842.
—— -Dihydriumphosphat 436.
—— -Dihydriumphosphot 435.
—— ferrocyanid 743.
—— fluorür 426.
—— gruppe 410.
—— hippurat 812.
—— -Hydrargidchlorür 613.
—— hydrat 428.
—— -Hydriumcarbonat 433.
—— -Hydriummalat 835.
—— -Hydriumsulfat 432.
—— iodür 426.
—— -Kaliumchromat 500.
—— -Kaliumsulfat 432.
—— lactat 821.
—— malat 835.
—— manganat 518.
—— monoxyd 428.
—— -Natriumsulfat 432.
—— nitrat 435.
—— nitrit 435.
—— oxalat 823.
—— oxür 428.
—— *oxyd* 428.
—— phosphate 435.
—— phosphür 430.
—— salicylat 840.
—— silicat 434.
—— silicofluorid 428.
—— *spectrum* 442.
—— sulfat 431.
—— sulfit 431.
—— sulfocarbonat 434.
—— —— hydrat 430.
—— —— sulfat 433.
—— sulfür 429.
—— superoxyd 428.
—— -Uranylsulfat 562.
—— wolframat 695.
Calomel 610.
Campecheholz 859.
Camphin 860.
Camphor 867.
—— *künstlicher* 865.
Camphore 865.
Camphorsäure 867.
Cantharidin 856.
Caprate 795.
Capricyl 777. 795.
—— oxyd 795.
Caprinaldehyd 796.

Caprinsäure 796.
Caprinyl 796.
Capron 794
—— *aminsäure* 794.
—— *säure-Aethyläther* 794.
—— —— *anhydrid* 793.
Capronate 793.
Capronyl 777. 793.
—— *aldehyd* 794.
—— oxyd 793.
Caproyl 773.
—— *alkohol* 773.
—— hydrat 773.
—— *amin, Tri-* 773.
—— nitrür 773.
Caproylen 819.
Capryl 773.
—— *alkohol* 773.
—— *amin* 773.
—— chlorür 773.
—— hydrat 773.
—— nitrür, Dihydro- 773.
—— *säure* 795.
—— —— *Aethyläther* 795.
—— —— *anhydrid* 795.
Caprylen 819.
Caprylin 831.
Caprylon 795.
Caramel 847. 849.
Carbamid 317. 883.
Carbolsäure 803.
Carbon 298. 707. 734.
—— *Bestimmung des.* 895.
—— *Mischungsgew. des.* 310.
Carbondibromid 322.
—— dichlorid 321. 735.
—— dioxyd 304. 735.
—— disulfid 317. 735.
—— *eisen* 535.
—— monochlorid 322. 735.
—— monosulfid 317. 735.
—— monoxyd 302. 735.
—— oxychlorid 316. 735.
—— *oxyd* 302.
—— tetrachlorid 321. 735. 751.
—— trichlorid 322. 735.
Carbonate 313. 735.
Carbone 298.
Carbonitrür 736.
Carbonium 298.
Carbyl 815
Carbylsulfat 818.
Carminsäure 864.
Carthamin 860.
Carvol 867.
Caseïn 878.
Cassius' Goldpurpur 689.
Cassler Gelb 600.
Catechugerbstoff 858.
Cellulose 850.

Cer 444. 502.
Cerit 503. 724.
Cerotinsäure 798.
—— —— *-Ceryläther* 798.
Cerotyl 777. 798.
Ceryl 774.
Cerylalkohol 774.
—— cerolat 798.
—— hydrat 774.
Cetyl 773.
—— *äther* 774.
—— -Aethyloxür 774.
—— *alkohol* 774.
—— *amin, Tri-* 774.
—— -Amyloxür 774.
—— chlorür 773.
—— hydrat 774.
—— iodür 774.
—— *mercaptan* 774.
—— nitrür 774.
—— oxür 774.
—— palmitat 797.
—— *schwefelsäure* 774.
—— sulfohydrat 774.
—— —— *kohlensäure* 774.
—— sulfür 774.
Chabasit 726.
Chalkolit 562.
Chamaeleon minerale 517.
Chelidonate 842.
Chelidonsäure 842.
Chelidonylverbindungen 842.
Chemie, anorganische 734.
—— *Begriff ders.* 2. 7.
—— *Objekt ders.* 1.
—— *organische* 734. 748.
Chemische Formeln 28. 897.
Chemismus 71.
Chesterlit 726.
Chilisalpeter 367.
Chinagerbstoff 858.
—— *säure* 840.
Chinesisches Wachs 798. 799.
Chinidin 844.
Chinin 844.
Chinon 840.
Chinylverbindungen 840.
Chitin 856.
Chlor 49.
Chlor, Mischungsgewicht des. 384.
—— *Wärme, spec. des.* 902.
—— *Verbindungen des. mit Oxygen* 121.
Chloracetal 786.
—— *acetyl* 780.
—— *äther* 760.
—— *äthyl* 758.
—— —— chlorür 758.
—— —— hydrat 763.
—— *aluminium* 460.
—— *ammonium* 200. 398.
—— *anilin* 805.

Chlorantimonammonium 399.
—— —— *Dreifach* 285.
—— —— *Fünffach* 286.
—— —— *kalium* 378.
—— —— *natrium* 354.
—— aurate 687.
—— *baldriansäure* 792.
—— *barium* 411.
—— *benzoyl* 807.
—— *beryllium* 454.
—— *blei* 598.
—— *bor, Dreifach-* 340.
—— *brom* 67.
—— *buttersäure* 791.
—— *calcium* 426.
—— cyan 746.
—— *dibromanilin* 805.
—— —— phenyl-Dihydrium-nitrür 805.
—— dioxyd 119.
—— *elayl* 817.
—— —— *chlorür* 817.
—— *essigsaures* 786.
—— heptoxyd 121.
—— hydrat 110.
—— *hydrin* 830,
—— *iod* 72.
—— isatin 863.
—— —— *säure* 863.
—— *kadmium* 572.
—— *kalium* 376.
—— —— *chromsaures, Zwei-fach-* 499.
—— *kalk* 430.
—— *kohlenoxyd* 316.
—— —— *säure* 316. 735.
—— —— *stoff, Anderthalb-* 322.
—— —— *Halb-* 322.
—— *kupfer* 577.
—— *lithium* 408.
—— *magnesium* 445.
—— *mangan* 507.
—— *methyl* 749.
—— monoxyd 121.
—— *naphthalin* 874.
—— *natrium* 352.
—— nitrür 208.
—— oxür 106.
—— pentoxyd 121.
—— phenyl 803.
—— —— -Diaethylnitrür 805.
—— —— -Dihydriumnitrür 805.
—— *phosphor, Dreifach-* 247.
—— —— *Fünffach-* 248.
—— *propyl* 768.
—— *säurehydrat* 114. 564.
—— *saures Ammoniumoxyd* 400.
—— —— *Baryt* 416.
—— —— *Eisenoxyd* 536.

ChlorsauresEisenoxydul 536.
—— —— *Kali* 382.
—— —— *Kupferoxyd* 583.
—— —— *Lithion* 409.
—— —— *Magnesia* 448.
—— —— *Manganoxydul* 513.
—— —— *Natron* 359.
—— —— *Nickeloxydul* 550.
—— —— *Quecksilberoxyd* 620.
—— —— *Quecksilberoxydul* 620.
—— —— *Salze* 112.
—— —— *Silberoxyd* 636.
—— —— *Zinkoxyd* 569.
—— —— *Zinnoxydul* 654.
—— *schwefel* 142.
—— —— *Dreifach-, zweifach-schwefelsaurer* 180.
—— *schwefelsaures* 786.
—— *selen* 185.
—— *silber* 631.
—— *silicium* 328.
—— *stickstoff* 208.
—— *strontium* 422.
—— sulfat 786.
—— *tellurkalium* 378.
—— *wasser* 53.
—— —— *stoff* 56. 563. 906.
—— —— —— *säure* 56.
—— *zink* 566.
Chloral 787.
Chlorate 112.
Chlorete 114. 116.
Chlorigsäureanhydrid 118.
Chlorigsaures Ammoniumoxyd 400.
—— *Kali* 382.
—— *Natron* 358.
Chlorite 119.
Chloroform 750.
Chlorophyll 864.
Chlorostannate 649.
Chlorote 121.
Chlorür, *Begriff des.* 58.
Cholalsäure 891.
Cholestearin 892.
—— *säure* 892.
Choloïdinsäure 891.
Cholsäure 891.
Chondrin 880.
Chrom 444. 480.
—— *Mischungsgew. des.* 501.
Chromalaun 494.
—— *biacichlorid* 489.
—— *biacisuperchlorid* 489.
—— bromid 485.
—— chlorid 481.
—— *chlorid, basisches* 484.
—— chlorür 481.
—— *eisenstein* 532.
—— fluorid 485. 488.
—— iodid 485.
Chromnitrür 492.
—— oxür 485.
—— oxychlorid 489.
—— oxyd 485.
—— —— *-Ammoniak, schwefelsaures* 494.
—— —— *arsensaures* 495.
—— —— *borsaures* 495.
—— —— *chromsaures* 488.
—— —— *hydrat* 486.
—— —— *-Kali, schwefelsaures* 494.
—— —— *kieselsaures* 495.
—— —— *magnetisches* 490.
—— —— *-Natron, schwefelsaures* 494.
—— —— *oxalsaures* 823.
—— —— *phosphorsaures* 495.
—— —— *salpetersaures* 495.
—— —— *schwefelsaures* 492.
—— —— *schwefligsaures* 494.
—— *oxydul* 485.
—— phosphate 495.
—— *phosphor* 492.
—— phosphür 492.
—— *sesquioxyd* 485.
—— *säure* 487.
—— —— *anhydrid* 487.
—— *saures Ammoniak* 500.
—— —— *Ammoniak-Magnesia* 500.
—— —— *Baryt* 500.
—— —— *Beryllerde* 500.
—— —— *Bleioxyd* 607.
—— —— *Chromoxyd* 488.
—— —— —— *superchlorid* 489.
—— —— *Kali* 497. 498.
—— —— *Kali-Kalk* 500.
—— —— *Kali-Magnesia* 500.
—— —— *Kalk* 500.
—— —— *Magnesia* 500.
—— —— *Natron* 499.
—— —— *Quecksilberoxyd* 628.
—— —— *Quecksilberoxydul* 628.
—— —— *Silberoxyd* 640.
—— —— *Strontian* 500.
—— —— *Thonerde* 500.
—— *stickstoff* 492.
—— sulfid 492.
—— *superchlorid, chromsaures* 489.
—— trifluorid 488.
—— — oxyd 487.
Chromate 496.
Chromidarsenat 495.
—— borate 495.
—— chlorür 482.
—— chromat 488.
—— chromit 491.
—— hydrat 486.
Chromidnitrat 495.
—— oxalat 823.
—— oxür 485.
—— phosphate 495.
—— silicat 495.
—— sulfat 492.
—— sulfit 494.
—— sulfür 492.
—— verbindungen 482.
Chromogene 858.
Chromooxür 485.
—— verbindungen 482.
Chrysoberyll 473.
Chrysolith, edler 717.
Chrysotil 728.
Cinchonin 844.
Cinnabaris facticia 619.
Cinnamol 813.
Cinnamyl 812.
—— *chlorür* 812.
—— oxychlorid 812.
—— oxyd 812.
Citraconsäureanhydrid 841.
—— oxyd 841.
Citramid 841. 914.
Citronenöl 866.
—— *säure* 841. 914.
—— —— *-Aethyläther* 841.
Citryl 914.
Citrylate 841.
Citrylreihe 841.
—— verbindungen 841.
Cobaltum 271. 541.
Cocosnussöl 833.
Codeïn 844.
Coelestin 424.
Coerulinschwefelsäure 862.
Colchicin 846.
Colcothar 530. 537.
Collidin 875.
Collodium 851.
Colophonium 869.
Columbit 705.
Columbium 706.
Condensationsgesetz 98. 899.
—— *methode, Faraday's* 57.
Coniin 843.
Contactwirkung, Begriff der. 87. 383.
Copaivabalsam 869.
—— *säure* 869.
Copal 870.
Cremor Tartari 836.
Cumarin 868.
—— *säure* 814.
Cumaryl 814.
Cuminaldehyd 812.
—— *alkohol* 806.
—— *säure* 812.
—— —— *anhydrid* 812.
—— *ursäure* 812.
Cuminol 812.
Cuminyl 807. 812.

Cuminylchlorür 812.
—— oxyd 812.
Cumol 806. 904.
Cumyl 806.
—— *amin* 806.
—— -Dihydriumnitrür 806.
—— monoxyd 812.
—— oxychlorid 812.
Cupellation 641.
Cuprid-Ammoniumchlorür 578.
—— bromür 578.
—— chlorür 577.
—— fluorür 578.
—— hydrat 581.
—— iodür 578.
—— -Kaliumchlorür 578.
—— oxür 579.
—— —— *spec. Wärme des.* 901.
—— selenür 583.
—— silicofluorür 578.
—— sulfür 582.
—— tellurür 583.
—— verbindungen 576.
Cuproacetat 783.
—— -Ammoniumchlorür 579.
—— antimonit 590.
—— bromür 579.
—— chlorür 578.
—— -Ferridsulfür 583.
—— hydrat 581.
—— iodür 579.
—— oxür 580 581.
—— selenür 583.
—— sulfantimonit 591.
—— tellurür 582.
—— verbindungen 576.
Cuprum 574.
Curcuma 861.
Cyan 736.
—— *äthyl* 758.
—— *ammonium* 740.
—— *eisen* 740.
—— —— *kalium* 741.
—— *gold* 745.
—— *kalium* 739.
—— *natrium* 740.
—— oxyd 746.
—— *propyl* 768.
—— *quecksilber* 740.
—— *säure-Aethyläther* 765.
—— —— *-Amyläther* 772.
—— —— *anhydrid* 746.
—— —— *-Methyläther* 756.
—— *saure Salze* 746.
—— *silber* 741.
—— sulfid 747.
—— urate 747.
—— *ursäure* 747.
—— *ursaure Salze* 747.
—— *wasserstoffsäure* 737.
Cyanate 746.
Cyanelid 747.
Cyanit 723.
Cyanüre 736. 737.
—— *Doppel-* 741.
Cyclopit 719.
Cymol 807. 904.
Cymyl 806. 807.
—— *amin* 807.
—— -Dihydriumnitrür 807.
Cystin 883.
Damalyl 802.
Dammarharz 870.
Davy's Glühlampe 667.
Decrepitationswasser 352.
Delphinin 846.
Desmin 728.
Destillation 68. 162.
—— *des Holzes* 872.
—— *der Steinkohlen* 873.
Dextrin 852.
Diacetin 830.
Diaethyl-Aethyloxyd 817.
— —— *amin* 764. 909.
— —— *arsenür* 765.
— —— *chloranilin* 805.
— —— *glycoläther* 817.
— -Hydriumnitrür 764. 909.
— *oxamid* 823.
— *aethylin* 829.
— allylharnstoff 886.
— ammonium-Hydriumphosphat 405.
— —— borat 406.
— *amyloxamid* 823.
— barium-Hydriumarsenat 421.
— —— -Hydriumphosphat 420.
— blei-Dihydriumacetat 782.
— —— -Hydriumnitrat 605
— —— -Hydriumnitrit 606.
— bromaethyl-Hydriumnitrür 764.
— —— *hydrin* 830.
— —— *salicylige Säure* 839.
— —— *salicylsäure* 840.
— calcium-Hydriumarsenat 436.
— —— *-Hydriumphosphat* 435.
— —— -Hydriumphosphit 435.
— —— phosphür 430.
— chloraethylchlorür 758.
— —— —— -Dihydriumnitrür 764.
— —— *elayl* 817.
— —— *hydrin* 830.
Dichlorisatin 863.
— —— methylchlorür750.
— —— monoxyd 121.
— —— *phenylalkohol* 804.
— —— phenylhydrat 804.
— —— trioxyd 118.
— chromate 496.
— chromnitrür 492.
— —— phosphür 492.
— —— trioxyd 487.
— diodsalze 155. 157.
— hydrargid-Dihydrargidammonnitrat 627.
— —— -Hydrargidammonnitrat 626.
— —— -Hydriumnitrat 626.
— —— -Hydriumphosphat 627.
— hydrargammonchlorür 614.
— hydrargoammonchlorür 610.
— —— -Hydriumnitrat 625.
— —— —— phosphat 627.
— hydro-Aethylnitrür 764.
— —— —— phosphat 767.
— —— -Allylnitrür 800.
— —— -Amylnitrür 772.
— —— —— phosphat 772.
— —— arsenür 275.
— —— -Benzylnitrür 806.
— —— -Butylnitrür 770.
— —— -Caprylnitrür 773.
— —— -Lipylacetat 831.
— —— -Lipylbromid 830.
— —— -Lipylchlorid 830.
— —— —— palmitat 831.
— —— —— stearat 831.
— —— —— verbindungen 829.
— —— -Methylphosphit 757.
— —— phosphür 245. 564.
— —— -Propylnitrür 769.
— ferro-Ammoniumphosphat 539.
— iodaethyl-Dihydriumnitrür 764.
— —— pentoxyd 126.
— kaliumantimonat 396.
— —— borat 397.
— —— -Dihydriumantimonat 396.
— —— -Hydriumarsenat 395.
— —— —— phosphat 394.
— kupfer-Dihydriumacetat 783.
— magnium-Ammoniumarsenat 452.
— —— Ammoniumphosphat 452.

Dimagnium-Hydriumphosphat 452.
— mangano-Ammonium-arsenat 516.
— — — phosphat 515.
— *methylamin* 753.
— — harnstoff 886.
— — -Hydriumnitrür 753.
— *morphie* 9. 132.
— natriumborat 372.
— — -Dihydriumantimonat 371.
— — — phosphat 369.
— — Hydriumarsenat 370.
— — — phosphat 368.
— nickelarsenür 549.
— *nitranilin* 805.
— nitrogenpentoxyd 236.
— — trioxyd 236.
— *nitrophenylalkohol* 804.
— — phenylhydrat 804.
— *ode, elektronegative* 36. 76. 192. 296.
— — *elektropositive* 37.
— — *vertreten durch Monode* 118.
— *palmitin* 831.
— phenylharnstoff 886.
— *stearin* 831.
— *thionige Säure* 363.
— *thionigsaurer Baryt* 417.
— — *Natron* 362.
— — *Zinkoxyd* 570.
— *thionsäure* 364.
— *thionsaurer Baryt* 417.
— — *Kali* 389.
— — *Manganoxydul* 514.
— — *Natron* 364.
— *aklasit* 717.
— *allag* 716.
— *alursäure* 888.
Diamant 298.
Diaspor 473.
Diastase 852. 881.
Dichtigkeit, Bestimmung drs. bei hohen Temperaturen 241.
Didym 444. 502.
Dinte 857.
— *blaue* 742.
— *sympathetische* 542.
— *rothe* 860. 864.
Diopsid 716.
Dioptas 589. 719.
Disthen 723.
Dippel's Oel 876.
Döbereiner'sche Glühlampe 761.
— *Zündmaschine* 88. 666.
Dolomit 451.
Doppelcyanür 741.
— *essig* 782.
— *spath, isländischer* 433.
Drachenblut 860. 870.
Dreifach-Chlorantimon 285.
— *-Chlorbor* 340.
— — *phosphor* 247.
— — *schwefel, zweifach-schwefelsaurer* 180.
— *Fluorchrom* 488.
— *-Schwefelantimon* 292.
— — *arsen* 282.
— — — *kalium* 395.
Drummond'sches Licht 92.
Dyslysin 891.
Eau de Javelle 382.
Eichelzucker 853.
Eigenschaften der Körper 24.
Einfachchlorschwefel 143.
— *-Schwefelbarium* 414.
— — *calcium* 429.
— — *kohlenstoff* 317. 738.
Eisen 504. 520.
— *Aequivalente des.* 464.
— *passives* 539.
— *rothbrüchiges* 535.
— *terrestrisches* 520.
— *Wärme, spec.* 900.
— *Mischungsgew. des.* 540.
Eisenalaune 537.
— *-bromid* 528.
— *bromür* 528.
— chlorid 527.
— *chlorür* 525.
— *cyanürcyanid* 743.
— *erze* 520.
— *fluorid* 529.
— *fluorür* 529.
— *glanz* 530.
— gruppe 504.
— *iodid* 529.
— *iodür* 528.
— -Manganwolframat 695.
— *monosulfid* 533.
ocker 532.
— oxyd 530.
— — *Wärme, spec. des.* 901.
— *oxyd antimonsaures* 540.
— — *arsenigsaures* 540.
— — *arsensaures* 539.
— — *borsaures* 540.
— — *chlorsaures* 536.
— — *hydrat* 632.
— — *kieselsaures* 538.
— — *kohlensaures* 538.
— — *oxalsaures* 823.
— — *phosphorsaures* 539.
— — *salpetersaures* 539.
— — *schwefelsaures* 537.
— — *schwefelsaures, basisch-* 556.
— — *schwefligsaures* 536.
— *oxydul* 530.
— — *-Ammoniak, phosphorsaures* 539.
— — *antimonsaures* 539.
Eisenoxydul arsensaures 539.
— — *borsaures* 540.
— — *bromsaures* 536.
— — *chlorsaures* 536.
— — *hydrat* 532.
— — *kieselsaures* 538.
— — *kohlensaures* 538.
— — *iodsaures* 536.
— — *milchsaures* 821.
— — *oxalsaures* 823.
— — *oxyd* 529. 530.
— — *phosphorsaures* 539.
— — *schwefelsaures* 536.
— *-schwefligsaures* 536.
— — *überchlorsaures* 536.
— *rost* 538.
— *saurer Baryt* 540.
— — *Kali* 540.
— — *Natron* 540.
— *sesquichlorid* 527.
— — *oxyd* 529. 530.
— *silicate* 538.
— *vitriol* 536.
— *wasser* 538.
Eisessig 781.
Eiweiss 876.
Eiweissartige Stoffe 875.
Elaeoptene 865.
Elaïdinsäure 802.
Elaïnsäure s. Hydriumoleat.
Elayl 815.
— *chlorür* 816.
— *disulfür* 818.
— *sulfür* 818.
Elektricität, Einfluss drs. auf das chem Verhalten der Körper.
— *Pole ders.* 10.
— *Stromeswärme ders.* 14.
— *Wärmeaequivalent drs.* 11.
Elektrisch aequivalente Gewichte 14.
Elektroden, Begriff drs. 10.
Elektrolyse, Begriff drs. 10.
— *des Hydriumnitrats* 228.
— *Leitendmachen von Flüssigkeiten* 161.
— *der Sulfate* 157.
— *des Wassers* 10
Element, Begriff des. 6.
— *nach Gerhardt* 905.
Elementaranalyse 581. 894.
Elemente, elektronegative 41.
— *elektropositive* 345.
— *tabellarisches Verzeichniss ders.* 39.
Email 605.
Emerylith 724.
Emulsin 855. 881.
Englisches Salz 449.
Epidermis 880.

Epidot 718.
Epistilbit 726.
Erbium 444. 503.
Erdmetalle, alkalische 410.
—— *pech* 872.
Erucacyl 802.
Esdragonöl 866.
Essig 781.
—— *mutter* 782.
—— *säurehydrat* 781. 912.
—— —— *-Amylglycoläther* 819.
—— —— *anhydrid* 780. 912.
—— —— *-Aethyläther* 784.
—— —— *-Amyläther* 784.
—— —— *-Butyläther* 784.
—— —— —— *glycoläther* 817.
—— —— *-Glycoläther* 817.
—— —— *-Methyläther* 784.
—— —— *-Phenyläther* 803.
—— —— *-Propylglycoläther* 818.
—— —— *wasserfreie* 780.
—— *saures Ammoniak* 782.
—— —— *Bleioxyd* 782.
—— —— *Chlor* 786.
—— —— *Kupferoxyd* 783.
—— —— *Kali* 782. 912.
—— —— *Natron* 782.
—— —— *Silberoxyd* 784.
Ester 779.
Eudiometer 12. 83.
Eudnophit 726.
Eugensäure 867.
Euphyllit 728.
Exsiccator 165.
Fäulniss 892.
Faraday's Condensationsmethode 57.
Farbstoffe 858.
—— *pflanzliche* 859.
—— *thierische* 864.
Faserstoff 877.
Fayence 734.
Federn 880.
Feldspath 726.
Fenchelöl 866.
Ferment 762.
—— *wirkung* 876.
Fernambukholz 860.
Ferrate 540.
Ferridantimonat 540.
—— arsenat 539.
—— arsenit 540.
—— borat 540.
—— bromür 528.
—— carbonate 538.
—— chlorat 536.
—— chlorür 527.
—— *cyan* 466.
—— —— *kalium* 743.
—— —— *verbindungen* 744.
Ferridwasserstoffsäure 744.
—— cyanür 740.
—— cyanüre 743.
—— ferrocyanür 742.
—— fluorür 529.
—— hydrat 532.
—— iodür 529.
—— nitrat 539.
—— oxalat 823.
—— oxür 529. 530.
—— phosphate 539.
—— silicat 538. 717.
—— antimonat 540.
—— sulfantimonat 540.
—— sulfat 537.
—— sulfit 536.
—— stannat 857.
Ferroarsenat 539.
—— arsenür 535.
—— borat 540.
—— bromat 536.
—— bromür 528.
—— carbonat 538.
—— carbür 535.
—— chlorat 536.
—— chloret 536.
—— chlorür 525.
—— chromidoxür 532.
—— *cyan* 465. 742.
—— —— *kalium* 741.
—— —— *verbindungen* 743
—— —— *wasserstoffsäure* 742.
—— cyanür 740.
—— cyanüre 741.
—— -Ferridhydrat 532.
—— —— oxür 529. 530.
—— —— sulfür 534.
—— ferrocyanid 743.
—— fluorür 529.
—— hydrat 532.
—— iodat 536.
—— iodür 528.
—— lactat 821.
—— nitrür 535.
—— oxalat 823.
—— oxür 529. 530.
—— phosphate 539.
—— phosphür 535.
—— silicat 538. 717.
—— silicofluorid 529.
—— silicür 535.
—— sulfantimonat 540.
—— sulfat 536.
—— sulfit 536.
—— sulfür 533.
Ferrum 520.
—— *oxydatum hydricum* 532.
Ferryl 556.
—— sulfat 556.
Fette 832.
Fettsäure 825.
Fettsäuren, feste 796.
Fettsäuren, flüssige 796.
Feuerzeug, Döbereiner's 88. 666.
Fibrin 877.
Fibroïn 880.
Fischthran 832.
Flammöfen 523.
Flavin 886.
Flechtensäure 835.
Fleischmilchsäure 821.
Flintglas 605.
Flores Zinci 568.
Fluor 49. 72.
—— *Mischungsgewicht des.* 427.
Fluoräthyl 758.
—— *aluminium* 469.
—— *ammonium* 398.
—— *antimonnatrium* 354.
—— *barium* 411.
—— *beryllium* 455.
—— *blei* 599.
—— *bor* 339.
—— —— *ammonium* 399.
—— —— *kalium* 378.
—— —— *natrium* 354.
—— —— *wasserstoff* 340.
—— *calcium* 426.
—— *chrom, Dreifach-* 488.
—— —— *kalium, Anderthalb* 498.
—— *kadmium* 572.
—— *kalium* 377.
—— *kiesel s. Fluorsilicium.*
—— *kieselsilber* 634.
—— —— *zinn* 650.
—— *kupfer* 578.
—— *lithium* 408.
—— *natrium* 353.
—— *magnesium* 447.
—— *mangan* 508.
—— *silber* 634.
—— *silicium* 324.
—— —— *ammonium* 399.
—— —— *kalium* 377.
—— —— *metalle* 326.
—— —— *wasserstoff* 326.
—— *strontium* 424.
—— *tellurnatrium* 354.
—— *wasserstoffsäure* 73. 563.
—— *zink* 567.
Flusssäure 73. 563.
—— *spath* 426.
Formeln, atomistische, der Sulfate 167.
—— *Aufstellung drs.* 897.
—— *chem.* 28.
—— *Polar-* 31.
—— *Volum-* 31.
Formiate 779.
Formyl 777.
—— *chlorid* 750.
Franklinit 568.

Fraueneis 431.
Frischprocess 523.
Frischschlacke 717.
Fruchtzucker 849.
Fuchsin 804.
Fünffach-Chlorantimon 286.
—— *-Chlorphosphor* 248.
—— *-Schwefelantimon* 294.
—— —— *arsen* 282.
—— —— *kalium* 389.
—— —— *metalle* 179.
—— —— *natrium* 363.
—— —— *wasserstoff* 179.
Fulminate 763.
Fumarate 835.
Fumarsäure 835.
Fumarylverbindungen 835.
Furfuramid 846.
Furfurin 846.
Furfurol 846. 867.
Fuselöl 771.
Gaarmachen 575.
Gadolinit 504.
Gährung, geistige 761.
Gährungsmilchsäure 821.
Gahnit 568.
Galläpfelgerbsäure 857.
—— *gerbstoff* 857.
Gallenfarbstoff 864.
—— *säuren* 889.
Gallate 858.
Gallussäure 857.
Galmei 565. 570. 723.
Galvanoplastik 586.
Garancine 859.
Gas, ölbildendes 815.
Gase, Condensationsgesetz drs. 98. 399.
—— *Dichte drs.* 98.
—— *Tension drs.* 99.
—— *Trocknen drs.* 165.
—— *Vereinigung drs. nach bestimmten Volumen* 31.
Gasometer 92.
Gaultheriaöl 749. 840. 867.
Gay-Lussac's Gesetz 31.
Geigenharz 869.
Gelb, Cassler 600.
—— *Neapel-* 607.
—— *bleierz* 702. 703.
—— *holz* 860.
Gerben 858.
Gerbstoffe 856.
Gerstenzucker 847.
Gesetz der chem. Vereinigung nach bestimmten Quantitäten 7.
—— *Gay-Lussac's* 31.
—— *der multiplen Proportionen* 21.
Gewichtsmengen, elektrisch aequivalente 14.
Giftmehl 278.
Glanzkobalt 544.
Glas 733.
Glaskopf 530.
Glasur 605.
Glauberit 432.
Glaubersalz 361.
Glaukolith 724.
Glaukophan 717.
Glimmer 730.
Globulin 879.
Glockenmetall 663.
Glühlampe, Davy's 667.
Glühlampe, Döbereiner'sche 761.
Glutin 879.
Glyceride 830.
Glycerin 827. 923.
—— *äther* 827.
—— *phosphorsäure* 830.
—— *säure* 829.
—— *schwefelsäure* 830.
Glyceryl 826.
Glycin 785. 890.
—— *salzsaures* 786.
Glycium 454.
Glycol 817. 827. 913.
—— *mercaptan* 818.
—— oxyd 820.
—— *säure* 820.
—— *säureanhydrid* 820.
Glycolate 820.
Glycolyl 815. 819.
Glycyrrhetin 856.
Glycyrrhizin 856.
Glykocholsäure 889.
Glykocoll 785.
Glykogen 852.
Glykose 849.
Glykoside 854.
Gmelinit 716.
Gneiss 727.
Gold 679. 585.
—— *Mischungsgew. des.* 687.
—— *Wärme, spec. des.* 900.
Gold-Aethylsulfür 764.
—— bromür 687.
—— bromid 687.
—— chloraurat 687.
—— chlorid 686.
—— chlorür 686.
—— *gruppe* 679.
—— hydrat 688.
—— iodid 687.
—— iodür 687.
—— *legirungen* 689.
—— *mercaptid* 764.
—— *münzen* 690.
—— nitrat 688.
—— oxyd 688.
—— —— *hydrat* 688.
—— *säure* 688.
—— *schwefel* 294. 295.
Goldsulfat 688.
—— sulfid 689.
Goulard'sches Wasser 783.
Gramm, Begriff des. 97.
Granat 718.
Granit 727.
Graphit 298.
—— *Hochöfen-* 522.
Grauspiessglanzerz 283. 292.
Greenokit 572.
Grossular 718.
Grün, Braunschweiger 578.
—— *Rinnmann'sches* 569.
—— *Scheel'sches* 590. 784.
—— *Schweinfurter* 590. 784.
Grünbleierz 606.
Grünspan 783.
—— *destillirter* 783.
Grundstoff, Begriff des. 6.
Guanin 882.
Gummi 852.
—— *Ammoniacum* 570.
—— *arabisches* 852.
—— *elasticum* 870.
—— *Guttae* 870.
—— *Kirsch-* 853.
—— *Traganth-* 852
—— *lack* 869.
Gusseisen 521
—— *stahl* 523.
Gutta-Percha 871.
Gymnit 723.
Gyps 431.
—— *gebrannter* 432.
Gypsbrennen 432.
Haare 880.
Haarfarbstoff 864.
Haarkies 549.
Haemateïn 860.
Haematin 864. 879.
Haematoxylin 860.
Härten des Stahls 523.
Halbchlorkohlenstoff 322. 735.
—— *schwefel* 142.
Halloidsalze, Begriff drs. 169.
Hammeltalg 852.
Harmotom 720.
Harmonika, chem. 89.
Harnfarbstoff 864.
Harnsäure 886.
Harnsaure Salze 886.
Harnstoff 317. 746. 883.
Harnstoffe, zusammengesetzte 885.
Harze 868.
Hauerit 513.
Haupttypen 904.
Hausmannit 510.
Hedenbergit 716.
Hefe 881.
Herbstfäden 800.
Heulandit 726.
Hexyl 773.

Hippurate 812.
Hippursäure 811. 889.
Hippursaure Salze 812.
Hirschhornsalz 404.
Hisingerit 728.
Hoffmann'sche Tropfen 760
Hohofen 520.
—— *graphit* 522.
Holzdestillation 872
—— *essig* 872.
—— *geist* 751. 872.
—— *theer* 872. 875.
Homologe Reihe 775.
Honigstein 834.
—— —— *säure* 834.
Horn 880
Hornblende 724.
—— *silber* 629. 631.
Hüttenrauch 278.
Hufe 880.
Hyacinth 709.
Hydrargammonchlorür 614.
Hydrargid-Aethylsulfür 764.
—— -Ammonverbindungen 626.
—— arsenat 628.
—— arsenit 628.
—— bromat 620.
—— bromür 614.
—— carbonat 622.
—— chlorat 620.
—— chlorür 611.
—— chromat 628.
—— cyanür 740.
—— -Dihydriumnitrat 626.
—— fluorür 615.
—— iodat 620.
—— iodür 615.
—— nitrat 625.
—— nitrür 620.
—— oxür 616.
—— —— *Wärme, spc. des.* 901
—— phosphate 627.
—— phosphür 620.
—— sulfat 621.
—— sulfite 621.
—— sulfür 617.
—— verbindungen 609.
Hydrargillit 471.
Hydrargoaethyl 765.
—— ammonchlorür, Di-611.
—— antimonat 628.
—— arsenat 628.
—— arsenit 628.
—— bromat 620.
—— bromür 614.
—— carbonat 622.
—— chlorat 620.
—— chlorid 611.
—— chlorür 610.
—— chromate 628.
—— -Hydragid - Hydriumphosphat 627.
Hydrargo - Hydrargidnitrat 627.
—— iodat 620.
—— iodür 614.
—— methyl 756.
—— nitrat 622.
—— oxür 615.
—— phosphate 627.
—— sulfat 621.
—— sulfür 617.
—— verbindungen 609.
Hydrargoxychlorür 617.
Hydrargyrium 608.
Hydrargyrum amido-bichloratum 614.
—— *oxydatum rubrum* 616.
Hydrat, Begriff des. 103.
—— *wasser, Begriff des.* 105.
Hydrium 43. 562. 563.
—— *Bestimmung des.* 895.
—— *Dichte des.* 40.
—— *ein Metall* 36.
—— *Wärme, spec.* 902.
Hydrium s. auch Hydro-
—— acetat 781. 903. 912.
—— acetit 787. 910.
—— aconitat 841.
—— acrylat 801.
—— acrylit 801.
—— adipinat 825.
—— aethionat 818.
—— alloxanat 887.
—— -Aluminidoxür 473.
—— amidoacetat 785.
—— —— benzoat 810.
—— —— caprionat 794
—— —— malit 835.
—— —— phthalat 874.
—— —— oxalat 823.
—— —— propionat 790.
—— —— salicylit 840.
—— —— succinat 918.
—— —— tartrat 837.
—— angelicat 801.
—— anisylat 814.
—— anisylit 814.
—— anthranilitat 863.
—— antimonate 292. 565.
—— antimonür 284. 564.
—— arachylat 798.
—— arsenür 273. 564. 923.
—— aurat 688.
—— behenylat 798.
—— benzoat 808.
—— benzoit 809.
—— bismuthat 682.
—— borat 341. 565.
—— borofluorid 340.
—— bromat 125. 564.
—— bromoxür 125.
—— bromür 64
—— —— wässriges 66.
—— butyllactat 821.
Hydriumbutyrat 791. 903.
—— butyrit 792.
—— caprat 795.
—— caprinat 796.
—— caprinit 796.
—— capronat 794.
—— capronit 794.
—— carbür 749.
—— cerotat 798.
—— chelidonat 842.
—— chinylat 840.
—— chloracetat 821.
—— chloral 114. 564.
—— chloret 116. 564.
—— chlorostannat 648. 656.
—— chloroxür 109.
—— chlorür 56.
—— —— *krystallisirtes* 62.
—— —— *wässriges* 59.
—— cholat 891.
—— cholestearinat 892.
—— choloïdinat 891.
—— chromooxychlorid 483.
—— cinnamylat 813.
—— cinnamylit 813.
—— citrylat 841. 914.
—— -Coerulinsulfat 862.
—— cumarat 814.
—— cuminat 812.
—— cuminit 812.
—— cyanat 747.
—— cyanür 737.
—— cyanurat 747. 885.
—— dextrotartrat 836.
—— dialurat 888.
—— dititanat 711.
—— elaïdinat 802.
—— ferrocyanid 744.
—— —— cyanür 742.
—— fluorborat 340.
—— fluorür 73. 563.
—— fluorostannat 650.
—— formiat 777. 903.
—— fulminat 763.
—— fumarat 835.
—— gallat 857.
—— glycolat 820.
—— glykocholat 889.
—— hippurat 811. 889.
—— hyocholat 892.
—— hyoglykocholat 892.
—— goldcyanid 745.
—— hyolaurocholat 892.
—— inosinat 889.
—— iodat 126. 564.
—— iodet 128. 564.
—— iodür 70. 563.
—— —— *wässriges* 71.
—— iridiat 676.
—— isaethionat 818.
—— isatinat 863.
—— kakodylat 755.
—— krokonat 841.

Hydrium-Kupfersalicylit 839.
—— lactat 820.
—— laevotartrat 839.
—— laurat 796.
—— leucylat 821.
—— lipylat 827.
—— malat 834.
—— malonat 824.
—— manganat 518.
—— manganit 512.
—— meconat 842.
—— melisylat 798.
—— mellithylat 834.
—— mesoxalat 889.
—— monochloracetat 784.
—— monoxyd 106. 413.
—— mucylat 839.
—— myristat 797.
—— nitrat 212. 565.
—— —— *Elektrolyse des.* 228.
—— —— *Verhalten des. zu Nitrogenmonoxyd* 208.
—— nitrit 224.
—— nitrür 197.
—— nitrobenzoat 809.
—— -Nitrobenzyl 806.
—— —— cumyl 806.
—— —— cymyl 807.
—— —— ferrocyanid 744.
—— —— hippurat 811.
—— —— phenyl 805.
—— —— phthalat 874.
—— —— salicylat 840.
—— —— salicylit 839.
—— —— tartrat 836.
—— —— xylyl 806.
—— oenanthylat 795.
—— oenanthylit 795.
—— oleat 802.
—— oxalat 822.
—— oxalurat 888.
—— oxür 82. 563.
—— —— *Verhalten des. gegen Salze* 164.
—— oxysulfoplatinat 672.
—— palmitat 797.
—— parabanat 887.
—— pelargylat 796.
—— -Phoenizinsulfat 862.
—— phosphat 253. 565.
—— —— Tri- 254. 565.
—— —— Tetra- 259. 565.
—— phosphit 264.
—— phosphür 243. 564.
—— phthalat 874.
—— pimelinat 825.
—— platinat 671.
—— platinocyanür 745.
—— propionat 789. 903.
—— propionit 790.
Hydriumpyrogallat 858.
—— pyrotartrat 825.
—— salicylat 839.
—— salicylit 839.
—— salicylurat 840.
—— sebacylat 825.
—— selenat 187. 564.
—— selenit 186.
—— selenür 183. 564.
—— silicat 333. 564. 714.
—— silicofluorid 326. 714.
—— silicür 335.
—— stannat 655.
—— stannochlorid 656.
—— stannyloxyd 661.
—— stearat 797.
—— stibür 284. 564.
—— suberylat 825.
—— succinat 824. 913.
—— sulfat 159. 564.
—— —— *Darstellung des.* 230.
—— —— *Elektrolyse* 162.
—— —— *Verhalten des. zu Nitrogendioxyd* 229. 230.
—— sulfit 149. 564.
—— sulfoacetat 786.
—— —— acetit 789.
—— —— benzoit 810.
—— —— butyrat 792.
—— —— carbonat 320. 735.
—— —— cyanat 747.
—— —— molybdat 704.
—— —— platinat 672.
—— —— stannat 663.
—— —— vanadat 701.
—— —— vanadit 701.
—— —— wolframat 697.
—— sulfür 134.
—— tartrat 836.
—— taurocholat 890.
—— tellurat 191. 564.
—— tellurit 190.
—— tellurür 189. 564.
—— tetrasulfosulfat 179.
—— thionurat 888.
—— titanofluorid 710.
—— toluat 812.
—— trithionat 389.
—— urat 886.
—— uvicat 838. 839.
—— valerat 792. 903.
—— valerit 792.
—— vanadat 700.
—— vanadit 699.
—— wolframat 695.
—— zirconat 708.
Hydro-, s. auch Hydrium-
—— -Aethyl 765. 908.
—— —— -Aethylenoxyd 817.
—— —— oxalat 824.
—— —— sulfat 766.
Hydro-Aethylsulfit 766.
—— —— sulfocarbonat 767.
—— —— tartrat 830.
—— -Aethylenacetat 817.
—— -Ammoniummalat 834.
—— -Amyl 773.
—— —— sulfat 771.
—— —— sulfocarbonat 772.
—— benzyl 806. 904.
—— -Butylsulfat 770.
—— -Butylsulfür 770.
—— -Capryl-Aethylnitrür 773.
—— carbüre 301. 748.
—— *chinon* 840.
—— cumyl 806. 904.
—— cymyl 807. 904.
—— -Diaethylphosphat 767.
—— -Dibromsalicylat 840.
—— -Dibromsalicylit 839.
—— -Dimethylphosphat 757.
—— -Lipylacetat 830.
—— —— bromid 830.
—— —— chlorid 830.
—— —— palmitat 831.
—— —— stearat 831.
—— —— verbindungen 829.
—— methyl 320. 748. 755.
—— —— oxalat 824.
—— —— oxür 751.
—— —— salicylat 840.
—— —— sulfat 756.
—— —— sulfit 757.
—— *oxygengasgebläse* 91.
—— phenyl 804. 904.
—— —— sulphat 803.
—— *thiongas* 134.
—— —— *säure* 134.
—— tribromphenyl 805.
—— — chloracetat 785.
—— — chloracetit 787.
—— — chlorphenyl 805.
—— xylyl 806. 904.
Hydrogenium 43.
Hyocholsäure 892.
— *glykocholsäure* 892.
— *taurocholsäure* 892.
Hyoscyamin 845.
Hyper-, s. a. Ueber-.
Hyperoxyd 234.
Hypersthen 716.
Hypogaeyl 802.
Hypophosphorige Säure 266. 270.
Hypostilbit 720.
Hyposulfophosphorigsaure Salze 269. 270.
Hypothese, thermo-elektrische 17.
Idrialit 872.
Imid 825.
Imidophthalit 875.
—— salicyloxür 840.
—— succinit 825.

Indianit 719.
Indigblau 861.
—— *blau-Schwefelsäure* 862.
—— *braun* 861.
—— *carmin* 862.
—— *leim* 861.
—— *roth* 861.
—— *weiss* 862.
Indigo 861.
—— *reducirter* 862.
Indischroth 717.
Individuum, chem., Begriff des. 7.
Inosinsäure 889.
Inosit 850.
Inulin 852.
Iod 67.
—— *Mischungsgewicht des.* 634.
—— *Wärme, spec. des* 900.
Iodacetat 786.
—— *aethyl* 758.
—— *aluminium* 469.
—— *ammonium* 398.
—— *anilin* 805.
—— *barium* 411.
—— *benzoyl* 808.
—— *beryllium* 455.
—— *blei* 599.
—— *calcium* 426.
—— chlorid 72.
—— chlorür 72.
—— *elayl* 817.
—— *essigsaures* 786.
—— hydriumnitrür 210.
—— *kadmium* 572.
—— *kalium* 377.
—— *kupfer* 578.
—— *lithium* 408.
—— *mangan* 508.
—— *natrium* 353.
—— pentoxyd 128.
—— phenyl - Dihydriumnitrür 805.
—— *säure, wasserfreie* 126.
—— —— *anhydrid* 126.
—— —— *hydrat* 126. 564.
—— *saurer Baryt* 416.
—— —— *Eisenoxydul* 536.
—— —— *Kali* 387.
—— —— *Kupferoxyd* 583.
—— —— *Lithion* 409.
—— —— *Manganoxydul* 513.
—— —— *Natron* 359.
—— —— *Nickeloxydul* 550.
—— —— *Quecksilberoxyd* 620.
—— —— *Quecksilberoxydul* 620.
—— —— *Silberoxyd* 636.
—— —— *Zinkoxyd* 569.
—— —— *Zinnoxydul* 654.
—— *schwefel* 143.
Iodsilber 633.
—— *silicium* 330.
—— *stickstoff* 210.
—— *strontium* 424.
—— *tellurkalium* 378.
—— —— *natrium* 354.
—— trichlorid 72
—— *wasserstoffsäure* 70. 71.
—— *zink* 567.
Iodate 126.
Iodete 127.
Iodüre, *Begriff drs.* 70.
Ionen, Begriff drs. 10.
Iridiate 676.
Iridium 642. 675.
—— *Wärme, spec.* 900.
Iridiumchlorid 676.
—— chlorür 675.
—— oxyd 676.
—— —— *hydrat* 676.
—— *oxydul* 676.
—— sesquichlorid 675.
—— —— oxyd 676.
—— sulfid 676.
Isaethionsäure 818.
Isatin 863.
—— *säure* 863.
Isomerie, 7. 621.
Isomorphie 281. 462.
Itaconsäure 841.
Jalappenharz 870.
Japancamphor 867.
Javelle'sche Lauge 382.
Jeffersonit 716.
Johannit 559.
Judenpech 872.
Kadmium 562. 571.
—— *Mischungsgew. des.* 571.
—— *Wärme, spec.* 900.
Kadmiumamalgam 610.
—— antimonat 573.
—— arsenat 573.
—— borat 573.
—— bromür 572.
—— carbonat 573.
—— chlorür 572.
—— fluorür 572.
—— hydrat 572.
—— iodür 572.
—— nitrat 573.
—— oxür 572.
—— *oxyd* 572.
—— —— *hydrat* 572.
—— —— *salze* 573.
—— phosphat 573.
—— silicat 573.
—— silicofluorid 572.
—— sulfat 573.
—— sulfür 572.
Kältemischung 164. 309. 361. 426.
Käsestoff 878.
Kaffeegerbstoff 858.
Kakodyl 754.
—— chlorid 754.
—— chlorür 754.
—— *oxyd* 754.
—— oxür 754.
—— *säure* 755.
Kali 379.
—— *acrylsaures* 801.
—— *aethylkohlensaures* 767.
—— —— *oxalsaures* 824.
—— —— *schwefelsaures* 766.
—— —— *sulfokohlensaures* 767.
—— *-Alaun* 476.
—— *-Aluminiumoxyd, schwefelsaures* 476.
—— *ameisensaures* 779.
—— *antimonsaures* 395. 396.
—— *arsensaures* 395.
—— *bernsteinsaures* 913.
—— *-Beryllerde, schwefelsaure* 457.
—— *bitartaricum* 836.
—— *blausaures, gelbes* 741.
—— *borsaures* 397.
—— *bromsaures* 387.
—— *causticum* 380.
—— *cetylschwefelsaures* 774.
—— —— *sulfoschwefelsaures* 774.
—— *chlorigsaures* 382.
—— *chlorsaures* 382.
—— *chromsaures* 497. 498.
—— *citronensaures* 841.
—— *cyansaures* 746.
—— *dithionsaures* 389.
—— *eisensaures* 540.
—— *essigsaures* 782. 912.
—— *glas* 733.
—— *glimmer* 731.
—— *hydrat* 379.
—— *indigblauschwefelsaures* 862.
—— *iodsaures* 387.
—— *-Kalk, chromsaurer* 500.
—— *kieselsaures* 391.
—— *kohlensaures* 389. 390.
—— *lauge* 380.
—— *-Magnesia, chromsaure* 500.
—— —— *kohlensaure* 450.
—— —— *schwefelsaure* 449.
—— *mangansaures* 516.
—— *-Manganoxyd, schwefelsaures* 514.
—— *metantimonsaures* 396.
—— *metaphosphorsaures* 394.
—— *metazinnsaures* 661.
—— *-Natron, weinsaures* 837.
—— *oxalsaures* 822.
—— *paraphosphorsaures* 394.
—— *phenylsaures* 803.

Kali, phosphorigsaures 394.
—— *phosphorsaures* 394.
—— *pikrinsaures* 805.
—— *pyrophosphorsaures* 394.
—— *salpetersaures* 391.
—— *salpetrigsaures* 391.
—— *schwefelsaures* 388.
—— *schwefligsaures* 388.
—— *sulfozinnsaures* 662.
—— *tetrathionsaures* 389.
—— *trithionsaures* 389.
—— *überchlorsaures* 387.
—— *überiodsaures* 387.
—— *übermangansaures* 518.
—— *unterchlorigsaures* 382.
—— *unterphosphorigsaures* 394.
—— *unterschwefligsaures* 388.
—— *wasserglas* 391.
—— *weinsaures* 836.
—— *zinnsaures* 655.
Kalium 348. 374. 410.
—— *Mischungsgewicht des.* 384
—— *Wärme, spec. des.* 900.
Kaliumacetat 782. 912.
—— acetit 788.
—— acrylat 801.
—— -Aethylcarbonat 767.
—— —— oxür 763.
—— —— sulfat 766.
—— —— sulfocarbonat 767.
—— —— sulfür 764.
—— alkoholat 763.
—— allyloxür 800.
—— -Aluminidchlorür 468.
—— —— fluorür 470.
—— —— oxür 472.
—— —— sulfat 476.
—— amalgam 610. 628.
—— -Ammoniumplatinochlorid 670.
—— amygdalat 855.
—— -Amylsulfocarbonat 772.
—— anthranilat 863.
—— antimonat 395. 396.
—— antimonochlorid 378.
—— arsenat 395.
—— arsenit 395.
—— aurat 688.
—— -Bariumferrocyanid 743.
—— borat 397.
—— borofluorid 378.
—— bromat 387.
—— bromür 377.
—— carbonat 389.
—— -*Cetylalkoholat* 774.
—— -Cetyloxür 774.
—— —— sulfat 774.
—— —— sulfocarbonat 774.
—— chlorat 382.
—— chloraurat 687.
—— chloret 387.
—— chlorit 382.
Kaliumchlorot 382.
—— chloroxür 111.
—— chlorür 376.
—— chromat 497.
—— -Chromidsulfat 494.
—— citrylat 841.
—— cobaltocyanid 744.
—— -Coerulinsulfat 862.
—— cyanat 746.
—— cyanür 739.
—— dichlorisatinat 863.
—— dichlorochromat 499.
—— dichromat 498.
—— -Dihydriumantimonat, Di- 396.
—— —— arsenat 395.
—— —— phosphat 394.
—— divanadat 700.
—— -Ferrochlorür 526.
—— ferrat 540.
—— ferrocyanid 743.
—— ferrocyanür 741.
—— fluorür 377.
—— formiat 779.
—— -Goldchlorid 687.
—— -Goldcyanid 745.
—— hippurate 812.
—— -Hydragidchlorür 613.
—— hydrat 379.
—— -Hydriumarsenat Di-395
—— -Hydriumcarbonat 390.
—— -Hydriumoxalat 822.
—— -Hydriumphosphat, Di- 394.
—— -Hydriumsulfat 388.
—— -Hydriumsulfit 388.
—— iodat 387.
—— iodaurat 687.
—— iodet 387.
—— iodochlorid 377.
—— iodür 377.
—— iridiochlorid 675.
—— iridiumchlorid 675.
—— isatinat 863.
—— -Kobaltsulfat 544. 550.
—— krokonat 375.
—— manganat 516.
—— -Manganidsulfat 514.
—— mercaptid 764.
—— -Methyloxür 752.
—— monosulfid 381.
—— -Natriumcarbonat 390.
—— -Natriumsulfat 388.
—— -Natriumtartrat 837.
—— -Nickelcarbonat 551.
—— nitrat 391.
—— nitrit 391.
—— osmiat 678.
—— osmiit 678.
—— -Osmiumchlorid 677.
—— oxalat 822.
—— oxyd 379.
—— *oxydhydrat* 379.
Kaliumoxür 379.
—— palladochlorid 592
—— phenylat 803.
—— phosphate 394.
—— phosphit 394.
—— phosphot 394.
—— platinat 670.
—— platinchlorid 669.
—— platinochlorid 669.
—— platinocyanür 745.
—— rhodiochlorid 691.
—— rhodizonat 375.
—— rutheniat 692.
—— ruthenochlorid 692.
—— -Silbercyanür 741.
—— silicat 391.
—— silicofluorid 377.
—— spectrum 441.
—— stannat 655.
—— stannochlorid 649.
—— stannofluorid 650.
—— stannyloxyd 661.
—— Stibyltartrat 837.
—— succinat 913.
—— sulfat 388.
—— sulfhydrat 381.
—— sulfit 388. 389.
—— sulfoantimonat 397.
—— —— antimonite 397.
—— —— arsenit 395.
—— —— carbonat 390.
—— —— cyanat 747.
—— —— molybdat 704.
—— —— phosphate 394.
—— —— stannat 662.
—— —— sulfat 388. 389.
—— —— wolframat 697.
—— sulfür 381.
—— superoxyd 379.
—— tartrat 836.
—— tellurobromid 378.
—— —— chlorid 378.
—— —— iodid 378.
—— tetrasulfosulfat 389.
—— trihydriumoxalat 823.
—— trinitrophenyloxür 805.
—— trithionat 389.
—— urat 886.
—— -Uranylcarbonat 561.
—— —— chlorür 560.
—— vanadat 700.
—— wolframat 695.
—— -Wolframwolframat 696.
—— -Zinkchlorür 567.
—— —— oxür 568.
—— —— sulfat 570.
—— *Zinnchlorid* 649.
—— —— *fluorid* 650.
Kalk 428.
—— *äpfelsaurer* 835.
—— *aetherschwefelsaurer* 766.
—— *arsensaurer* 436.
—— *benzoesaurer* 809.

Kalk, borsaurer 436.
—— chlorsaurer 431.
—— chromsaurer 500.
—— citronensaurer 841.
—— gebrannter 428.
—— gelöschter 428.
—— kieselsaurer 434.
—— kohlensaurer 433.
—— mangansaurer 518.
—— meconsaurer 842.
—— metaphosphorsaurer 435.
—— milchsaurer 821.
—— oxalsaurer 823.
—— paraphosphorsaurer 436.
—— phosphorigsaurer 435.
—— phosphorsaurer 435.
—— pyrophosphorsaurer 436.
—— salicylsaurer 840.
—— salpetersaurer 435.
—— salpetrigsaurer 435.
—— schwefelsaurer 431.
—— schwefligsaurer 431.
—— unterchlorigsaurer 430.
—— unterphosphorigsaurer 435.
Kalkbrennen 433.
—— erde 428.
—— hydrat 428.
—— milch 429.
—— uranit 562.
—— spath 433.
—— stein 434.
—— tuff 434.
—— wasser 429.
Kalke, dolomitische 451.
Kamillenöl, Römisch- 867.
Kanonenmetall 663.
Kaolin 726.
Karpholit 723.
Kartoffelfuselöl 771.
Kathode, Begriff drs. 10.
Kation, Begriff dess. 10.
Kautschuck 870.
—— vulkanisirter 871.
Kelp 365.
Kermes 371.
Kesselstein 94.
Kienruss 300.
Kiesel 323. 714
—— eisen 535.
—— erde 331.
—— —— wasserhaltige 333. 565.
—— feuchtigkeit 391.
—— fluoraluminium 470.
—— —— barium 411.
—— —— blei 599.
—— —— calcium 428.
—— —— eisen 529.
—— —— kadmium 572.
—— —— kalium 377.
—— —— kupfer 578.
—— —— magnesium 447.
Kieselfluormangan 508.
—— —— wasserstoff 326. 565.
—— —— zink 567.
—— malachit 589. 723.
—— säure 331.
—— —— -Aethyläther 767.
—— —— -Amyläther 772.
—— —— anhydrid 331.
—— hydrat 333. 565.
—— saure Beryllerde 458.
—— —— Bleioxyd 605
—— —— Chromoxyd 495.
—— —— Eisenoxyd 538.
—— —— Eisenoxydul 538.
—— —— Kadmiumoxyd 573.
—— —— Kali 391.
—— —— Kalk 434.
—— —— Kobaltoxydul 545.
—— —— Kupferoxyd 589.
—— —— Magnesia 451.
—— —— Manganoxyd 515.
—— —— Manganoxydul 515
—— —— Natron 366.
—— —— Nickeloxydul 551.
—— —— Salze 714.
—— —— Silberoxyd 638.
—— —— Thonerde 478.
—— —— Zinkoxyd 570.
—— —— Zinnoxydul 654.
—— sinter 334.
—— zinkerz 565. 723.
Kinogerbstoff 858.
Kipps'cherSchwefelwasserstoff-Apparat 142.
Kirschgummi 853.
—— lorbeerwasser 810.
—— wasser 810.
Klauenfett 832
Kleber 877.
Knallgas 84.
—— —— brenner 91.
—— —— gebläse 91.
—— gold 688.
—— platin 671.
—— pulver 392.
—— quecksilber 763.
—— säure 763.
—— saure Salze 763.
—— silber 635. 636. 763.
Knebelit 717.
Knoblauchöl 800. 868.
Knochenleim 879.
Knorpelleim 880.
Kobalt 504. 541.
—— Mischungsgew. des. 546.
—— Wärme, spec. 900.
Kobalt-Aluminidoxür 543.
—— ammoniake 546.
—— -Ammoniumchlorür 542.
—— arsenat 545.
—— bisulfuret 544.
—— blüthe 545.
—— borate 545.
Kobaltcarbonat 544.
—— chlorid 542.
—— chlorür 542.
—— hippurat 812.
—— hydrat 542.
—— kies 544.
—— monoselenür 544.
—— monosulfid 544.
—— nitrat 545.
—— oxür 542.
—— oxyd 542.
—— —— hydrat 543.
—— oxydul, arsenigsaures 545.
—— —— borsaures 545.
—— —— hydrat 542.
—— —— kieselsaures 545.
—— —— kohlensaures 544.
—— —— phosphorsaures 545.
—— —— salpetersaures 545.
—— —— schwefelsaures 544.
—— phosphate 545.
—— selenür 544.
—— sesquioxyd 543.
—— —— sulfuret 544.
—— silicat 545.
—— sulfat 544.
—— sulfür 543.
—— sulfuret 543.
Kobaltidchlorür 541. 542.
—— cyankalium 744.
—— hydrat 543.
—— oxyd 543.
—— selenür 544.
—— sulfür 544.
Kobaltochlorür 541. 542.
Kochsalz 352.
Königswasser 237.
Körnerlack 869.
Körper 1. 24.
—— anorganischer, Begriff dss. 2.
—— einfacher, Begriff dss. 6.
—— isomer, Begriff dss. 7.
—— lebender, Begriff dss. 2.
—— organischer, Begriff dss. 2
—— zusammengesetzter, Begriff dss. 6.
Kohle 298.
Kohlenhydrate 847.
—— oxyd 302.
—— —— kalium 375.
—— säure 304.
—— —— -Aethyläther 766.
—— —— -Amyläther 772.
—— —— anhydrid 304. 735.
—— —— -Butyläther 770.
—— saures Ammoniak 402.
—— —— Ammoniumoxyd 402.
—— —— Baryt 419.
—— —— Beryllerde 458.
—— —— Bleioxyd 604.

Kohlensaures Eisenoxyd 538.
—— —— *Eisenoxydul* 538.
—— —— *Kadmiumoxyd* 573.
—— —— *Kali* 389. 390.
—— —— *Kali-Magnesia* 450.
—— —— *Kalk* 433.
—— —— *Kobaltoxydul* 544.
—— —— *Kupferoxyd* 589.
—— —— *Lithion* 409.
—— —— *Magnesia* 450.
—— —— *Manganoxydul* 515.
—— —— *Natron* 365. 366.
—— —— *Nickeloxydul* 551.
—— —— *Quecksilberoxyd* 622.
—— —— *Quecksilberoxydul* 622.
—— —— *Silberoxyd* 638.
—— —— *Strontian* 424.
—— —— *Thonerde* 478.
—— —— *Uranoxydul* 559.
—— —— *Zinkoxyd* 570.
—— —— *Zinnoxydul* 654.
—— *stoff* 298.
—— —— *chlorid* 321.
—— —— *eisen* 535.
—— —— *palladium* 593.
—— —— *platin* 672.
—— —— *sesquichlorid* 322. 736.
—— —— *subchlorid* 322. 735.
—— —— *sulfid* 317. 735.
—— —— *sulfür* 317. 735.
—— —— *superchlorid* 321. 751.
—— —— *superchlorür* 322. 735.
—— —— *verbindungen* 734.
—— *wasserstoffgas, schweres* 815.
Koprolith 435.
Korksäure 825.
Kornzinn 644.
Korund 470.
Kraft, Begriff drs. 24.
Krapp 859.
Kreatin 881.
Kreatinin 882.
Kreide 434.
Krokonsäure 841.
Krokonyl 841.
Krümelzucker 849.
Kryolith 469.
Krystallglas 605.
—— *wasser* 110. 165.
Krystallin 879.
Krystallographie, Objekt drs. 2.
Kühler, Liebig'scher 738.
Kühlfass 95.
Kümmelöl 867.
—— *Römisch-* 866.
Kugelapparat, Liebig'scher 895.
Kupfer 562. 574.
Kupfer Mischungsgewicht des. 591.
—— *Wärme, spec.* 900.
—— acetat 783.
—— amalgam 610. 629.
—— -Ammoniumchlorür 578.
—— -Ammoniumsulfat 588.
—— antimonat 591.
—— antimonglanz 591.
—— antimonür 583.
—— arsenate 590.
—— arsenit 590.
—— arsenür, Tri- 583.
—— benzoat 809.
—— borate 591.
—— bromat 583.
—— *bromid* 578.
—— *bromür* 579.
—— carbonate 588.
—— chlorat 583.
—— *chlorid* 577.
—— *chlorür* 578.
—— *fluorid* 578.
—— *glanz* 582.
—— *grün* 589.
—— *hammerschlag* 575.
—— hippurat 812.
—— hydrat 581.
—— *hyperoxyd* 582.
—— *indig* 582.
—— iodat 583.
—— *iodid* 578.
—— *iodür* 579.
—— -Kaliumsulfat 588.
—— *kies* 574. 583.
—— lactat 821.
—— *lasur* 589.
—— *legirungen* 576.
—— monoxyd 582.
—— *nickel* 547. 549.
—— nitrat 589.
—— *oxyd* 580. 581.
—— —— *antimonsaures* 591.
—— —— *arsenigsaures* 590.
—— —— *arsensaures* 590.
—— —— *benzoesaures* 809.
—— —— *borsaures* 591.
—— —— *bromsaures* 583.
—— —— *chlorsaures* 583.
—— —— *essigsaures* 783.
—— —— *hydrat* 581.
—— —— *iodsaures* 583.
—— —— *kieselsaures* 589.
—— —— *kohlensaures* 589.
—— —— *milchsaures* 821.
—— —— *phosphorsaures* 590.
—— —— *salicyligsaures* 839.
—— —— *salpetersaures* 589.
—— —— *schwefelsaures* 583.
—— *oxydul* 580.
—— —— *hydrat* 581.
—— phosphate 590.
—— phosphür, Tri- 583.
Kupferplatinocyanür 745.
—— *schwärze* 580.
—— *selenid* 583.
—— *silberglanz* 635.
—— silicate 589.
—— *smaragd* 589.
—— *stein* 574.
—— sulfat 583.
—— *sulfuret* 582.
—— *tellurid* 583.
—— -Uranylphosphat 562.
—— *vanad* 698.
—— *verbindungen* 577.
Labrador 727.
Lac sulphuris 132.
—— —— *praecipitatum* 180.
Lacke 860.
Lackmus 863.
Lactate 820.
Lactid 820.
Lactocaramel 850.
Lactose 850.
Lactyl 815. 820.
—— oxychlorid 820.
—— oxyd 820.
—— reihe 819.
Lampenschwarz 300.
Lana philosophica 568.
Lanthan 444. 502.
Lapis causticus 379.
Lasurstein 732.
Laumontit 719.
Laurostearinsäure 796.
—— —— *-Aethyläther* 796.
Lauryl 777. 796.
Leberthran 832.
Legirungen des Goldes 689.
—— *des Kupfers* 576.
—— *des Osmiums* 678.
—— *des Platins* 674.
—— *des Quecksilbers s. Amalgam.*
—— *des Silbers* 640.
—— *des Wismuths* 685.
—— *des Zinns* 663.
Legumin 878.
Leichtmetalle 139. 505.
Leim 879.
—— *zucker* 785. 880.
Leinöl 833.
Lenzin 723.
Lepidolith 407.
Lepolit 719.
Leuchtgas 872.
Leucin 794.
—— *säure* 821.
Leuciniumchlorür 794.
—— nitrat 794.
Leucit 717.
Leucyl 821.
Libethenit 590.
Lichnin 852.

Licht, Drummond'sches 92.
Licht, Einfluss auf das Verhalten chem. Körper 54. 82.
—— *entwicklung bei chem. Vereinigung* 89.
Liebig'scher Kühler 738.
—— *Kugelapparat* 895.
—— *Ofen* 154.
Linksweinsäure 839.
Lipyl 826.
—— acetat 830.
—— -Aethylhydrat 829.
—— bromid 826. 830.
—— butyrat 831.
—— caprinat 831.
—— capronat 831.
—— caprylat 831.
—— chlorid 830.
—— formiat 830.
—— hydrat 827. 914.
—— laurat 831.
—— oleat 831.
—— oxyd 827.
—— palmitat 831.
—— phosphat 830.
—— reihe 826.
—— salze der Acetylreihe 830
—— sterarat 831.
—— sulfat 830.
—— valerat 831.
—— verbindungen 829.
Liquor ferri sesquichlorati 528.
—— *Hoffmanni* 760.
—— *Mindereri* 782.
—— *stibii muriatici* 288.
Liter, Begriff dss. 97.
Lithargyrum 600.
Lithion 408.
—— *glimmer* 731.
—— *hydrat* 408.
—— *salze* 409.
Lithium 348. 407. 410.
—— *Mischungsgewicht dss.* 410.
Lithiumcarbonat 409.
—— chlorat 409.
—— chloret 409.
—— chlorür 408.
—— fluorür 408.
—— hydrat 408.
—— iodat 409.
—— iodet 409.
—— iodür 408.
—— nitrat 409.
—— oxür 408.
—— oxyd 408.
—— phosphat, Tri- 409.
—— *spectrum* 440.
—— sulfat 409.
Löslichkeit der Metalle in Salpetersäure 217.
Loxoklas 727. 729.
Luft, atmosphärische 76.
Luftmörtel 429.
Lustgas 235.
Luteokobaltidchlorid 546.
—— *kobaltsulfat* 546.
Lutidin 875.
Magisterium Bismuthi 684.
Magnesia 447.
—— *alba* 450.
—— *antimonsaure* 453.
—— *arsenigsaure* 452.
—— *arsensaure* 452.
—— *borsaure* 453.
—— *chlorsaure* 448.
—— *chromsaure* 500.
—— *gebrannte* 447.
—— *glimmer* 731.
—— *hydrat* 447.
—— *kieselsaure* 451.
—— *kohlensaure* 450.
—— *nigra* 505.
—— *paraphosphorsaure* 452.
—— *phosphorsaure* 452.
—— *pyrophosphorsaure* 452.
—— *salpetersaure* 451.
—— *schwefelsaure* 448. 449.
—— *schwefligsaure* 448.
—— *selenigsaure* 450.
—— *selensaure* 450.
—— *tellurigsaure* 450.
—— *tellursaure* 450.
—— *unterchlorigsaure* 448.
—— *usta* 447.
Magnesite, kalkhaltige 451.
Magnesitspath 450.
Magneteisenstein 491. 531.
Magnetisches Chromoxyd 490.
Magnetkies 461. 534.
Magnium 444.
—— *Mischungsgewicht dss.* 450.
Magnium-Aluminidoxür 473.
—— -Ammoniumchlorür 446.
—— —— chromat 500.
—— —— sulfat 449.
—— antimonate 453.
—— arsenat 452.
—— arsenit 452.
—— borat 453.
—— borofluorid 447.
—— -Calciumcarbonate 451.
—— carbonat 450.
—— chloraurat 687.
—— chlorat 448.
—— chlorot 448.
—— chlorür 445.
—— chromat 500.
—— fluorür 447.
—— gruppe 504.
—— hippurat 812.
—— hydrat 447.
—— -Hydriumselenit 450.
—— -Hydriumsulfat 449.
Magnium-Kaliumcarbonat 450.
—— -Kaliumchlorür 446.
—— -Kaliumchromat 500.
—— -Kaliumsulfat 449.
—— nitrat 451.
—— oxür 447.
—— —— *Wärme, spec. dss* 901.
—— phosphate 452.
—— platinocyanür 745.
—— selenat 450.
—— selenit 450.
—— silicate 451.
—— silicofluorid 447.
—— silicür 448.
—— stannochlorid 649.
—— sulfat 448.
—— sulfit 448.
—— sulfoantimonate 453.
—— —— arsenate 453.
—— —— carbonat 451.
—— sulfür 447.
—— tellurat 450.
—— tellurit 450.
—— -Zinksulfat 570.
Malachit 588.
Malakolith 716.
Malamid 834.
Malate 834.
Maleïnsäure 835.
Malonsäure 824.
Malonyl 815. 824.
Malylverbindungen 834.
Mandelöl 833.
Mangan 504. 505.
—— *Mischungsgewicht dss.* 519.
—— *Wärme, spec.* 900.
Manganalaun 514.
—— -Ammoniumchlorür 507.
—— *blende* 512.
—— *bromid* 508.
—— *chlorid* 507.
—— *chlorür* 507.
—— *fluorür* 508.
—— *granat* 718.
—— *hyperoxyd* 508. 510.
—— *iodid* 508.
—— monosulfid 513.
—— monoxyd 508. 510.
—— oxyd 509.
—— *oxyd* 508.
—— —— *hydrat* 510.
—— —— *kieselsaures* 515.
—— —— *-Natrium, phossaures* 516.
—— —— *phosphorsaures* 516.
—— *säure* 509. 518.
—— *saurer Baryt* 518.
—— —— *Kali* 516.
—— —— *Kalk* 513.
—— —— *Natron* 517.

Mangansaure Salze 516.
—— —— *Silberoxyd* 640.
—— *sesquioxyd* 508. 509.
—— —— *schwefelsaures* 514.
—— silicofluorür 508.
—— *spath* 515.
—— *superoxyd* 508. 510.
Manganate 516.
Manganidbromür 598.
—— chlorür 507.
—— hydrat 510.
—— iodür 508.
—— oxür 508. 509.
—— phosphat 516.
—— silicate 515.
—— sulfat 514.
—— verbindungen 506.
Manganit 510.
Manganoantimonat 516.
—— arsenat 516.
—— borat 516.
—— bromür 508.
—— carbonat 515.
—— chlorat 513.
—— chloret 513.
—— chlorür 507.
—— hydrat 509.
—— iodat 513.
—— iodür 508.
—— -Manganidoxür 508. 510.
—— nitrat 515.
—— oxür 508. 509.
—— —— *Wärme, spec. dss.* 901.
—— oxysulfhydrat 513.
—— phosphate 515.
—— silicate 515.
—— sulfat 513.
—— sulfit 514.
—— sulfantimonat 516.
—— —— arsenate 516.
—— sulfür 512.
—— verbindungen 506.
—— *oxydul* 508. 509
—— —— *-Ammoniak, arsensaures* 516.
—— —— *phosphorsaures* 515.
—— —— *antimonsaures* 516.
—— —— *arsensaures* 516.
—— —— *borsaures* 516.
—— —— *chlorsaures* 513.
—— —— *dithionsaures* 514.
—— —— *hydrat* 509.
—— —— *iodsaures* 513.
—— —— *kieselsaures* 515.
—— —— *kohlensaures* 515.
—— —— *oxyd* 508. 510.
—— —— *phosphorsaures* 515.
—— —— *salpetersaures* 515.
—— —— *schwefelsaures* 513.
—— —— *schwefligsaures* 514.
Manganoxydul überchlorsaures 513.
—— —— *unterschwefelsaures* 514.
Mannit 853.
Margarin 831.
—— *säure* 798.
Marienglas 431.
Mark 641.
Marmor 434.
Marsh'scher Apparat 275.
Massicot 600.
Mastix 870.
Materie, Begriff drs. 9.
Mauersalpeter 393. 435.
Meconate 842.
Meconsäure 842.
Meconylverbindungen 842.
Meerschaum 717.
Meerwasser 348.
Mejonit 719.
Melangallussäure 857.
Melanit 718.
Melissinsäure 798.
Melissyl 777. 798.
Mellithyl 834.
Melyl 774.
—— *alkalkohol* 774.
—— hydrat 774.
Mennige 601.
Menschenfett 832.
Menthencamphor 867.
Mercaptide 764.
Mercurius dulcis 610.
—— *praecipitatus albus* 614.
—— —— *ruber* 616.
—— *solubilis Hahnemanni* 625.
—— *sublimatus corrosivus* 611
Mesolith 728.
Mesoxalsäure 889.
Messing 576.
Metaceton 848.
—— *säure* 789.
Metall, Begriff dss. 247.
—— -Aethylsulfüre 764.
Metalle, Löslichkeit drs. in Salpetersäure 217.
Metalloid, Begriff dss. 247.
Metaantimonsaures Natron, *saures* 371.
—— *phosphorsäure* 253.
—— —— *hydrat* 253.
—— *phosphorsaures Ammoniumoxyd* 406.
—— —— *Baryt* 420.
—— —— *Kali* 394.
—— —— *Kalk* 435
—— —— *Natron* 368.
—— —— *Silberoxyd* 639.
—— *weinsäure* 836.
—— *zinnoxydhydrat* 659.
—— —— *säure* 662
Metazinnsäurehydrat 659. 962.
—— —— *saure Salze* 662
Meteoreisen 520.
Methyl 748. 845.
—— acetat 784. 903.
—— acetit 788. 910.
—— *äther* 751.
—— —— *gechlorter* 752.
—— *-Aethyläther* 762.
—— —— amylphenyliumhydrat 804.
—— —— harnstoff 886.
—— —— oxür 762.
—— *alkohol* 751.
—— *amin* 753.
—— ammoniumchlorür 753.
—— —— sulfat 753.
—— amylarsenammoniumhydrat 772.
—— —— arsenammoniumiodür 772.
—— —— oxür 771.
—— —— -Phenylnitrür 804.
—— —— phosphammoniumiodür 772.
—— arsenammoniumhydrat 755.
—— *arsin* 755.
—— arsenür 754.
—— borat 757.
—— bromür 751.
—— *-Butyral* 792.
—— butyrat 791. 903.
—— butyrit 792.
—— carbonat, Barium- 757.
—— chlorür 749.
—— —— *gechlortes* 750.
—— —— übergechlortes 751.
—— cyanat 756.
—— cyanür 751.
—— -Dihydriumnitrür 753.
—— formiat 779. 903.
—— harnstoff 886.
—— hydrat 751. 903.
—— *-Hydrium s. Hydromethyl.*
—— iodür 751.
—— *kohlensaurer Baryt* 757.
—— *mercaptan* 752.
—— nitrat 757.
—— nitrit 757.
—— oxalat 824.
—— *-Oxalsäure* 824.
—— oxür 751.
—— *oxyd* 751.
—— —— *hydrat* 751.
—— *-Phenyläther* 803.
—— —— *amin* 804.
—— —— -Hydriumnitrür 804.
—— —— oxür 803.
—— phosphammoniumhydrat 754.

Methylphosphür 754.
—— *phosphorige Säure* 757.
—— *phosphorsäure* 757.
—— *propionat* 903.
—— *salicylsäure* 840.
—— *salzsaures* 749.
—— *schwefelsäure* 756.
—— *schweflige Säure* 757.
—— sulfat 756.
—— sulfocyanat 756.
—— —— hydrat 752.
—— sulfür 752.
—— *wasserstoff* 748. 755.
Methylen 749. 815.
Miargyrit 640.
Milchsäure 820.
—— *-Aethyläther* 821.
—— *säureanhydrid* 820.
—— —— *chlorür* 820.
—— *saure Salze* 820.
—— zucker 849.
Mineralgrün 588.
—— *turpeth* 621.
—— *wasser* 94.
Mineralogie Objekt drs. 2.
Mischungsgewicht 22. 181.
—— *spec. Wärme* 899.
Mörtel 429.
Mohnöl 833.
Molekül, Begriff des. 30.
Molybdän 692. 702.
—— *Mischungsgew. des.* 705.
Molybdänchlorid 702.
—— chlorür 702.
—— *glanz* 702. 704.
—— gruppe 692.
—— molybdat 704.
—— monoxyd 703.
—— nitrür 705.
—— oxür 702.
—— oxychlorid 704.
—— oxyd 703.
—— —— *Wärme, spec., des.* 901.
—— oxydul 702.
—— *säureanhydrid* 703.
—— *saure Salze* 703.
—— sulfid 704.
—— trioxyd 703.
—— trisulfid 704.
Molybdänum 702.
Molybdate 703.
—— *anomale* 703.
Monoammoniaksulfit 402.
—— ammoniummanganat 519.
—— bariumphosphat 420.
—— —— sulfit 417.
—— —— sulfosulfat 417.
—— bornitrür 343.
—— *bromhydrin* 830.
—— calciumphosphat 435.
—— calciumsulfit 433.
Monochloressigsäure 784.
—— —— methylchlorür 750.
—— diodsalze 122.
—— hydriumantimonat 292. 565.
—— —— manganat 519.
—— —— phosphat 253. 565.
—— kaliumantimonat 395.
—— —— borat 397.
—— —— manganat 518.
—— —— phosphat 394.
—— —— sulfit 389.
—— —— sulfosulfat 389.
—— mangansulfit 364. 514.
—— natriumborat 372.
—— —— manganat 519.
—— —— sulfit 364.
—— —— sulfosulfat 364.
—— *palmitin* 831.
—— phosphate 254. 270.
—— phosphite 265. 267. 270.
—— phosphote 267. 270.
—— silbermanganat 640.
—— —— phosphat 639.
—— *stearin* 831.
—— sulfophosphote 270.
Monodsalze 157.
—— *ode, elektronegative* 35. 296. 497.
—— —— *elektropositive* 37.
—— —— *vertreten durch Di-ode* 118.
Moosstärke 852.
Moringerbstoff 858.
Morphin 843.
Morphiniumchlorür 844.
—— sulfat 844.
Morphium 843.
Mucylverbindungen 839.
Multiple Proportionen, Gesetz drs. 21.
Münzfuss 641.
Murexid 889.
Muschelkalk 434.
Musivgold 653.
Muskelfibrin 877.
Myricin 774.
Mgricyl 774.
—— *alkohol* 774.
—— palmitat 797.
Myristinsäure 797.
—— *-Aethyläther* 797.
Myristyl 797.
Mycoderma aceti 782.
Nachweis des Phosphors 240.
—— *des Arsens* 274.
Nägel 880.
Naphtha 866.
Naphthalin 873.
Naphthalidin 874.
Naphthidin 874.
Narcotin 844.
Natrium 348. 410.
Natrium, Mischungsgew. des. 384.
—— *Verhalten gegen Wasser* 400.
—— *Wärme, spec. des.* 900.
Natrium-Acetylsulfit 788.
—— allyloxür 800.
—— -Aluminidchlorür 467.
—— —— fluorür 469.
—— —— oxür 471.
—— —— sulfat 477.
—— *-Aluminiumchlorür* 466.
—— -Aluminochlorid 466.
—— amalgam 610. 628.
—— amid 357. 753.
—— Ammonium-Hydrium-phosphat 405.
—— —— nitrat 838.
—— antimonat 371.
—— antimonochlorid 354.
—— —— fluorid 354.
—— —— sulfid 372.
—— antimonür 358.
—— arsenat, Tri- 370.
—— arsenit 370.
—— arsenür 358.
—— -Benzoylsulfit 810.
—— borat 372.
—— borofluorid 354.
—— bromat 359.
—— bromür 353.
—— capronat 794.
—— carbonat 365.
—— chlorat 359.
—— chloraurat 687.
—— chloret 357.
—— chlorit 358. 359.
—— chlorot 358. 359.
—— chloroxür 111. 358.
—— chlorür 352. 359.
—— chromate 499.
—— -Chromidsulfat 494.
—— cyanür 740.
—— -Dihydriumarsenat 370.
—— —— nitrür 357.
—— —— phosphat 369.
—— —— phosphit 369.
—— ferrat 540.
—— ferrocyanid 743.
—— —— cyanür 742.
—— fluorür 353.
—— formiat 779.
—— glykocholat 890.
—— -Goldchlorür 686.
—— gruppe 348.
—— -Hydrargidchlorür 613.
—— hydrat 354.
—— -Hydriumarsenat, Di- 370.
—— —— carbonat 366.
—— —— oxür 354.
—— —— phosphat, Di- 368.
—— —— selenat 365.

Natrium-Hydriumselenit 365.
—— —— sulfat 362.
—— —— sulfit 360.
—— iridiumchlorid 676.
—— iodat 359.
—— iodür 353.
—— -Lithiumphosphat 409.
—— manganat 517.
—— -Manganidphosphat 516.
—— monosulfid 357.
—— monoxyd 355.
—— -Nickelcarbonat 551.
—— nitrat 367.
—— nitrit 367.
—— nitroferrocyanid 745.
—— nitrür 357.
—— oxalat 823.
—— oxür 354.
oxyd 354.
—— —— *hydrat* 354.
—— oxysulfophosphat 370.
—— phosphate 368.
—— phosphot, Tri- 370.
—— phosphür 358.
—— platinat 671.
—— platinchlorid 670.
—— platinochlorid 670.
—— polywolframat 695.
—— propionat 790.
—— rhodiochlorid 691.
—— *schwefelleber* 364.
—— selenat 365.
—— selenit 365.
—— selenür 357.
—— silicat 366.
—— silicofluorid 353.
—— spectrum 439.
—— stannat 655.
—— -Stannochlorid 649.
—— stannyloxyd 661.
—— sulfat 360.
—— sulfit 360.
—— sulfoantimonat 372.
—— —— antimonit 371.
—— —— arsenat, Tri- 371.
—— —— arsenit 371.
—— —— carbonat 366.
—— —— hydrat 356.
—— —— stannat 662.
—— —— sulfat 362.
—— sulfür 356.
—— *superoxyd* 355.
—— tartrat 837.
—— taurocholat 890.
—— tellurofluorid 354.
—— —— iodid 354.
—— tellurür 357.
—— tetrasulfosulfat 363.
—— trithionat 389.
—— -Valerylsulfit 793.
—— wolframat 695.
—— -Wolframwolframat 695.
Natrium-Zinnchlorid 649.
Natrolith 720.
Natron 354.
—— *alaun* 477.
—— *-Aluminiumoxyd, schwefelsaures* 477.
—— *ameisensaures* 779.
—— *-Ammoniumoxyd, phosphorsaures* 405.
—— *-Ammoniak, traubensaures* 838.
—— *arsensaures* 370.
—— *arsenigsaures* 370.
—— *bicarbonicum* 366.
—— *borsaures* 372.
—— *bromsaures* 359.
—— *chlorigsaures* 358.
—— *chlorsaures* 359.
—— *chromsaures* 499.
—— *dithionigsaures* 362.
—— *dithionsaures* 364.
—— *eisensaures* 540.
—— *iodsaures* 359.
—— *kieselsaures* 366.
—— *kohlensaures* 365. 366.
—— *lauge* 355.
—— *-Manganoxyd phosphorsaures* 516.
—— *mangansaures* 517.
—— *metantimonsaures* 371.
—— *metaphosphorsaures* 368.
—— *metazinnsaures* 661.
—— *oxalsaures* 823.
—— *paraphosphorsaures* 369.
—— *phosphorigsaures* 369.
—— *phosphorsaures* 368. 369.
—— *pyrophosphorsaures* 369.
—— *salpetersaures* 367.
—— *salpetrigsaures* 367.
—— *schwefelsaures* 360. 362.
—— *schwefligsaures* 360.
—— *selenigsaures* 365.
—— *selensaures* 365.
—— *sulfozinnsaures* 662.
—— *tethrathionsaures* 364.
—— *tiefschwefelsaures* 364.
—— *trithionsaures* 389.
—— *überchlorsaures* 357.
—— *übermangansaures* 519.
—— *unterchlorigsaures* 358.
—— *unterphosphorigsaures* 370.
—— *unterschwefelsaures* 364.
—— *unterschwefligsaures* 362.
—— *wasserglas* 367.
—— *weinsaures* 837.
—— *zinnsaures* 655.
Naturbeschreibung, Begriff drs 2.
—— *geschichte, Begriff drs.* 2.
—— *lehre, Begriff drs.* 2.
—— *wissenschaft, Begriff drs.* 1
Neapelgelb 607.
Nelkenöl 867.
—— *säure* 867
Neusilber 547. 576.
Nickel 504. 547.
—— *Wärme, spec.* 900.
Nickelantimonate 552.
—— *antimonglanz* 550.
—— arsenate 552.
—— arsenür 549.
—— bromat 550.
—— bromür 548.
—— carbonat 551.
—— chlorat 550.
—— chlorür 548.
—— cyanür 740.
—— *glanz* 550.
—— hippurat 812.
—— hydrat 549.
—— iodat 550.
—— iodür 548.
—— nitrat 551.
—— oxür 549.
—— oxyd 549.
—— —— *hydrat* 549.
—— *oxydul* 549.
—— —— *antimonsaures* 552.
—— —— *arsensaures* 552.
—— —— *bromsaures* 550.
—— —— *chlorsaures* 550.
—— —— *hydrat* 549.
—— —— *iodsaures* 550.
—— —— *kieselsaures* 551.
—— —— *kohlensaures* 551.
—— —— *phosphorsaures* 552.
—— —— *salpetersaures* 551.
—— —— *schwefelsaures* 550.
—— —— *schwefligsaures* 550.
—— phosphate 552.
—— phosphür 549.
—— *spiessglanzerz* 550.
—— sulfat 550.
—— sulfit 550.
—— —— sulfür 549.
—— -Zinksulfat 570.
Nickelidhydrat 549.
—— — oxür 549.
Nicotin 843.
Niob 692. 705.
—— *chlorid* 705.
—— *säure* 705.
Niobium 705.
Nitrate 218. 221. 236.
—— *Analyse drs.* 221.
Nitrile 779.
Nitrite 224. 236.
Nitroanilin 805.
—— *benzoësäure* 809.
—— *benzol* 805.
—— carbüre 735.
—— *cumol* 806.
—— *cymol* 807.

Nitroferridcyanwasserstoffsäure 744.
—— ferrocyanide 744.
—— *glycerin* 829.
—— *hippursäure* 811.
—— lipylhydrat 829.
—— *naphthalin* 874.
—— *oxygenverbindungen* 236.
—— phenyl-Aethyl-Hydriumnitrür 805.
—— —— *alkohol* 804.
—— —— -Dihydriumnitrür 805.
—— —— hydrat 804.
—— *phthalsäure* 874.
—— *prusside* 744.
—— *prussidnatrium* 745.
—— *salicylige Säure* 839.
—— *salicylsäure* 840.
—— *toluol* 806.
—— *weinsäure* 836.
—— *xylol* 806.
Nitrogen 193. 295.
—— *Bestimmung des.* 894. 896.
—— *Mischungsgewicht des.* 207. 638.
—— *Wärme, spec.* 902.
Nitrogenchloroxyd 237.
—— dioxyd 219. 236.
—— —— *Analyse des.* 220.
—— —— *Verhalten des. zu Hydriumsulfat* 229.
—— —— *Verhalten des. zu Nitrogenoxyd* 228.
—— —— *Verhalten des. zu Schwefeldioxyd* 229.
—— *monoxyd* 225. 236.
—— —— *Verhalten des. zu Schwefeldioxyd* 229. 230.
—— oxür 233. 236.
—— —— *Analyse des.* 235.
—— pentoxyd 211. 236.
—— sesquioxyd 223.
—— trioxyd 223. 236
—— *vanad* 701.
—— *wolfram* 697.
—— und Schwefel 236.
Nitrogenium 193.
Nitroyl 919.
Nitrür 200
Nitrum depuratam 391.
Nordhäuser Vitriolöl 177.
Nussöl 833.
Ocker 532.
Oel des ölbildenden Gases 816.
Oelbildendes Gas 815.
Oele 832. 833.
—— *aetherische* 864.
—— *empyreumatische* 872. 876.
—— *flüchtige* 864.
—— *nicht trocknende* 833,
Oele, trocknende 802. 833.
Oelsäure 802.
Oenanthal 795.
Oenanthaldehyd 795.
—— *säure* 795.
—— —— *-Aethyläther* 795.
—— —— *anhydrid* 795.
Oenanthyl 794.
Oenanthylate 795.
Oenanthylen 819.
Oenanthyloxyd 795.
Ofen, Liebig'scher 154.
—— *Puddlings-* 523.
—— *Sefström-* 506.
Oil of wintergreen 840.
Okenit 435. 725.
Oktyl 773.
Oleïn 831.
—— *der trocknenden Oele* 833.
—— *säure* 802.
Oleum Amygdalarum amararum 809.
—— *Cassiae aethereum* 813.
—— *Cinnamoni* 813.
—— *Dippelii* 876.
—— *Petrae* 866.
—— *Sinapis aethereum* 800.
Oleyl 802.
Oligoklas 726. 728.
Olivenöl 833.
Olivin 717.
Operment 282.
Opium 842. 843.
Organ, Begriff des. 2.
Organische Chemie 734. 748.
Orseille 863.
Orthoklas 726.
Osmiate 678.
Osmiite 678.
Osmium 642. 676.
—— *Wärme, spec des.* 900.
Osmiumchlorid 677.
—— chlorür 677.
—— dioxyd 677.
—— hydrat 677.
—— *-Iridium* 676. 678.
—— *legirungen* 678.
—— oxür 677
—— oxyd 677.
—— *oxydul* 677.
—— *säure* 677.
—— sulfid 678.
—— tetroxyd 677.
Oxalate 822.
Oxalsäure 822.
—— —— *-Aethyläther* 824.
—— —— *-Amyl-Aethyläther* 824.
—— *-Methyläther* 824.
—— *saure Salze* 822.
—— *ursäure* 888.
Oxalyl 815. 822.
—— reihe 822.
Oxamid 823.
Oxaminsäure 823.
Oxychlorantimon 289.
Oxür, *Begriff des.* 102.
Oxyd 105.
Oxyd 80. 234.
Oxydation 80.
Oxydul 235.
Oxygen 76.
—— *Bestimmung des.* 894.
—— *Verhalten des. zu Nitrogenmonoxyd* 226. 227.
—— *Wärme, spec.* 902.
Oxygenium 76.
Oxystannate 654.
Ozokerit 872.
Ozon 128.
Palladaminchlorür 595.
—— *hydrat* 595.
Palladammon - Ammoniumbromür 596.
—— —— —— carbonat 596.
—— —— —— chlorür 595.
—— —— —— hydrat 596.
—— —— —— iodür 596.
—— —— —— sulfat 596.
—— —— carbonat 595.
—— —— chlorür 595.
—— —— hydrat 595.
—— —— nitrat 595.
—— —— sulfat 595.
—— —— verbindungen 594.
—— *diaminchlorür* 596.
Palladidoxür 592.
Palladium 562. 591.
—— *Mischungsgew. des.* 596.
—— *Wärme, spec.* 900.
Palladiumbromür 592.
—— carbonat 594.
—— carbonür 593.
—— chlorid 592.
—— chlorür 591.
—— *chlorür-Ammoniak* 595.
—— hydrat 593.
—— iodür 592.
—— monoxyd 593.
—— nitrat 594.
—— oxür 592. 593.
—— oxyd 593.
—— —— *kohlensaures* 594.
—— —— *phosphorsaures* 594.
—— —— *salpetersaures* 594.
—— —— *schwefelsaures* 594.
—— *oxydul* 593.
—— phosphate 594.
—— *suboxyd* 592.
—— sulfat 594.
—— sulfür 593.
Palladochlorür 592.
—— oxür 592. 593.
Palmitate 797.
Palmitin 831.
—— *säure* 797.

Palmitinsäure-Cetyläther 797.
— — -Myricyläther 797.
Palmöl 833.
Paraffin 873.
Pariserblau 742.
Partschin 719.
Parvolin 875.
Parabansäure 887.
— cyan 737.
— — silber 741.
— phosphorsaure Salze s. Pyroph.
— weinsäure 838.
Pechblende 552.
Pectinstoffe 853.
Pektolit 717.
Pelargonsäure 796.
— — -Aethyläther 796.
— — anhydrid 795.
Pelargyl 777. 795.
— oxyd 795.
Pelargylen 819.
Pentachloräthylchlorür 758.
— thionsäure 418.
— thionsaurer Baryt 418.
Pentyl 770.
Perbromelayl 817.
— chloraceton 789.
— — äther 760.
— — elayl 817.
— — elaylbromür 817.
Peridot 717.
Periklin 727.
Perubalsam 869.
Petalit 724.
Petroleum 866.
Pfeffermünzöl 867.
— Verhalten gegen Chlor 53.
— Verhalten gegen Oxygen 82.
Pflanzenanatomie, Objekt drs. 2
— caseïn 878.
— chemie, Begriff drs. 2.
— faser 850.
— fibrin 877.
— leim 878.
— physiologie, Begriff drs. 2.
— schleim 853.
— zellstoff 850.
Pflaster 853.
Pharmakolith 436.
Phenakit 717.
Phenol 803.
Phenyl 803.
— acetat 803.
— äther 803.
— alkohol 803.
— amidobenzoit 810.
— amin 803. 805.
— ammoniumsalze 804.
— benzamid 810.
— benzoat 809.
— benzoit 810.
Phenylchlorür 803.
— dibenzamid 810.
— -Dihydriumnitrür 803. 805.
— harnstoff 886.
— hydrat 803.
— oxür 803.
— oxydhydrat 803.
— phosphat 803.
— reihe 803.
— schwefelsäure 803.
— säure 803.
— wasserstoff 804.
Philippsit 720.
Phlorrhetin 855.
Phlorrhizin 854.
Phoenizin-Schwefelsäure 862.
Phthalimid 875.
Phthalsäure 874.
— — anhydrid 874.
— aminsäure 874.
— oxyd 874.
Phosgengas 316. 735.
Phosphaethyliumhydrat 765.
— — iodür 765.
Phosphammoniumiodür 245.
Phosphate 253. 254. 258. 261. 262 267. 270. 271.
Phosphite 265. 267. 270.
Phosphomethyliumoxydhydrat 754.
Phosphor 238. 295.
— amorpher 241.
— Bestimmung des. 894.
— Nachweis des. 240.
— rother 241. 267.
— Wärme, spec. 900.
Phosphoraluminium 474.
— antimon 295.
— blei 603.
— chrom 492.
— diiodid 251.
— eisen 535.
— hexasulfat 268.
— — sulfid 269.
— — sulfuret 269.
— kupfer 583.
— monosulfid 268.
— monoxyd 266. 270.
— natrium 358.
— nickel 549.
— nitrür 271
— oxür 266. 270.
— oxychlorid 249.
— oxyd, rothes 267. 270.
— pentabromid 250.
— — chlorid 248.
— — iodid 251.
— — oxyd 252. 270.
— — sulfid 270. 271.
— platin 672.
— quecksilber 620.
— salz 405.
Phosphorsäure 253. 254. 259. 261. 270.
— — -Aethyläther 767.
— — anhydrid 252.
— — deutohydrat 260.
— — hydrat, dreibasisches 254.
— — -Phenyläther 803.
— — protohydrat 260.
— — terhydrat 260
— — wasserfreie 252.
— saure Ammoniak-Magnesia 452.
— — Ammoniak - Manganoxydul 515.
— — Ammoniumoxyd 405.
— — Baryt 420. 421.
— — Beryllerde 458.
— — Bleioxyd 606.
— — Chromoxyd 495.
— — Eisenoxyd 539.
— — Eisenoxydul 539.
— — Kadmiumoxyd 573.
— — Kali 394.
— — Kalk 435.
— — Kobaltoxydul 545.
— — Kupferoxyd 590.
— — Lithion 409.
— — Magnesia 451. 452.
— — Manganoxyd 516.
— — Manganoxydul 515.
— — Natron 368. 369.
— — Natron - Ammoniumoxyd 405.
— — Nickeloxydul 552.
— — Quecksilberoxyd 627.
— — — oxydul 627.
— — Silberoxyd 639.
— — Strontian 425.
— — Thonerde 479.
— — Uranoxydul 559.
— — Zinkoxyd 571.
— — Zinnoxydul 654.
— silber 636.
— sulfochlorid 250.
— sulfür 268. 270.
— sulfuret 268. 270.
— superbromid 240.
— — bromür 250.
— — chlorid 248.
— — chlorür 247.
— — sulfid 270.
— — sulfür 270.
— tribromid 250.
— — chlorid 247.
— — iodid 251.
— — oxyd 264. 270.
— — sulfid 270.
— wasserstoff 906.
— — flüssiger 245.

Phosphorwasserstoff, nicht selbstentzündlicher 243. 564.
—— —— *selbstentzündlicher* 245. 564.
—— *wolfram* 697.
—— *zink* 569.
Phosphorige Säure 264. 270.
—— —— *Hypo-* 266. 270.
Phosphoriges Sulfid 270.
Phosphorigsäureanhydrid 264.
—— —— *hydrat* 264.
—— *saures Ammoniumoxyd* 405.
—— —— *Baryt* 420
—— —— *Kali* 394.
—— —— *Kalk* 435.
—— —— *Natron* 369.
—— —— *Salze* 265. 270.
Phosphorit 435.
Phosphorochalcit 590.
Phosphoryl 922.
Phosphote 267. 270.
Photographie 631.
Physik, Begriff drs. 2.
Physiologie, Begriff drs. 2.
Phytochemie s. Pflanzenchemie.
—— *tomie s. Pflanzenanatomie.*
Picolin 875.
Pigmente 858.
Pikranalcim 726.
Pikrinsäure 804.
—— *salpetersäure* 804.
Pikrolith 726.
Pikrosmin 725.
Pikrothomstonit 723.
Pikrotoxin 856.
Pimarsäure 869.
Pimelinsäure 825.
Pimelyl 825.
Pininsäure 869.
Pinit 854.
Pinksalz 649.
Piperin 846.
Pistazit 719.
Platin 642. 664.
—— *Mischungsgewicht des.* 674.
—— *Wärme, spec.* 900.
Platinammon 673.
—— —— -Ammoniumchlorür 673.
—— —— —— hydrat 673.
—— —— —— oxür 673.
—— ammoniumoxür 674.
—— antimonür 672.
—— arsenür 672.
—— *basen* 672.
—— bromid 670.
—— carbür 672.
—— chlorid 669. 687.
—— chlorür 668.
Platindisulfat 679.
—— *erzmetalle* 664.
—— hydrat 670.
—— iodid 670.
—— *legirungen* 674.
—— *mohr* 665.
—— oxür 670.
—— oxyd 670.
—— —— *hydrat* 670.
—— —— *-Kali* 670.
—— —— *-Natron* 671.
—— —— *salpetersaures* 671.
—— —— *schwefelsaures* 671.
—— *oxydul* 670.
—— —— *hydrat* 670.
—— phosphür 672.
—— *salmiak* 669.
—— *schwamm* 665.
—— silicür 672.
—— sulfid 671.
—— sulfür 671.
—— tetranitrat 671.
Platina 664. 665.
Platinochloride 669. 670.
—— cyanüre 745.
—— iodide 670.
Platinum 664.
Plattirung 642.
Plumbocalcit 604.
Plumbooxür 599.
Plumbum 596.
Polarformeln 31.
Polyadelphit 718.
Polybasit 640.
Polymorphie, Begriff drs. 9. 622.
Pomeranzenöl 866.
Populin 854.
Porphyr 727.
Portit 726.
Porzellan 734.
Pottasche 389.
—— *rohe* 390.
Praecipitat, rother 616.
—— *weisser* 614.
Praseolith 728.
Prehnit 720.
Proportion, Gesetz der multiplen 21.
Proteïn 877.
Psilomelan 512.
Propionamid 790.
Propionate 789.
Propionon 790.
Propionsäure 789.
—— —— *-Aethyläther* 790.
Propionyl 777. 789.
—— oxyd 789.
Propyl 768. 808. 815.
—— acetat 818. 903.
—— *äther* 768.
—— *aldehyd* 790.
—— *alkohol* 768.
Propylamin 769.
—— butyrit 792.
—— chlorür 768.
—— cyanür 768.
—— formiat 903.
—— hydrat 768. 903.
—— nitrür, Dihydro- 769.
—— oxür 768.
Propylen 815. 818.
—— bromid 818. 904.
—— chlorid 818.
—— iodid 818.
—— oxyd 818.
Puddlingsofen 523.
—— *process* 523.
Pulvis Algarothi 286. 289.
Purpureokobaltsalze 546.
Purpurin 859.
Purpurschwefelsäure 862.
Pyridin 875.
Pyrochlor 502.
Pyrogallussäure 857.
Pyrolusit 510.
Pyrop 718.
Pyrophore 356.
Pyrophosphorsäurehydrat 259.
—— *phosphorsaures Kali* 394.
—— —— *Kalk* 436.
—— —— *Magnesia* 452.
—— —— *Natron* 369.
—— —— *Quecksilberoxyd* 627.
—— —— *Silberoxyd* 639.
Pyrophyllit 717.
Pyrotartryl 825.
—— *traubensäure* 836.
—— *weinsäure* 825. 836.
—— *xylin* 851.
Quajakharz 870.
Quarz 323.
Quecksilber 562. 608.
—— *Mischungsgew. des.* 629.
—— *Wärme, spec.* 900.
Quecksilber-Allylsulfür 800.
—— *amidchlorür* 511.
—— *bromid* 614.
—— *bromür* 614.
—— *chlorid* 611.
—— *chlorür* 610.
—— *fluorid* 615.
—— fulminat 763.
—— *hornerz* 610.
—— *iodid* 615.
—— *iodür* 614.
—— *legirungen s. Amalgame.*
—— *mercaptid* 764.
—— *oxychlorid* 617.
—— *oxyd* 616.
—— —— *antimonsaures* 628.
—— —— *arsenigsaures* 628.
—— —— *arsensaures* 628.
—— —— *bromsaures* 620.

Quecksilberoxyd, chlorsaures 620.
—— —— *chromsaures* 628.
—— —— *iodsaures* 620.
—— —— *knallsaures* 763.
—— —— *kohlensaures* 622.
—— —— *paraphosphorsaures* 627.
—— —— *phosphorsaures* 627
—— —— *pyrophosphorsaures* 627.
—— —— *salpetersaures* 625.
—— —— *schwefelsaures* 621.
—— —— *schwefligsaures* 621.
—— *oxydul* 615.
—— —— *antimonsaures* 628.
—— —— *arsenigsaures* 628.
—— —— *arsensaures* 628.
—— —— *bromsaures* 620.
—— —— *chlorsaures* 620.
—— —— *chromsaures* 628.
—— —— *iodsaures* 620.
—— —— *kohlensaures* 622.
—— —— *phosphorsaures* 627.
—— —— *salpetersaures* 622.
—— —— *schwefelsaures* 620.
—— —— *oxyd, phosphorsaures* 627.
—— —— —— *salpetersaures* 627.
—— selenür 620.
—— *sulfuret* 617.
Quellwasser 94.
Quercetin 855.
Quercit 853.
Quercitrin 855.
Radical, Begriff des. 202.
Radicale, elektropositive monodige 748.
—— *sauerstoffhaltige* 807 911.
Räucherñ 872.
Rapsöl 853.
Rauschgelb 282.
Rautenöl 796. 867.
Realgar 282.
Rechtsweinsäure 836.
Rectification 762.
Reihe, homologe, Begriff drs. 775.
Repulsionskraft s. Abstossungskraft.
Rhodanallyl 800.
—— *metalle* 747.
Rhodium 679. 691.
—— *Mischungsgew. des.* 691.
—— *verbindungen* 691.
Rhodonit 716.
Richter'scher Alkoholometer 761.
Ricinölsäure 802.
Rindstalg 832.
Rinnmannsches Grün 569.
Römisch-Kamillenöl 867.
—— *-Kümmelöl* 866.
Roheisen 421.
— *salpeter, indischer* 393.
— *stahl* 523.
— *zucker* 847.
Rohrzucker 847.
Rose's flüssiges Metallgemisch 685.
Rosenöl 866.
Roseokobaltsalze 546.
Rost 538.
Roth, Indisch- 717.
—— *türkisch* 859.
—— *bleierz* 480. 607.
—— *eisenstein* 530.
—— *giltigerz* 640.
—— *kupfererz* 581.
—— *spiessglanserz* 293.
Ruberythrinsäure 859.
Rubian 859.
Rubin 470
Rüböl s. Rapsöl 833.
Ruthenium 679. 692.
—— *Mischungsgew. des.* 692.
—— *verbindungen* 692.
Rutin 710.
Saccharum lactis 850.
—— *Saturni* 782.
Sächsischblau-Färberei 863.
Sättigung durch Gase 99.
Säure 59. 122.
—— *anhydrid* 123.
—— *wasserfreie* 123.
Safflorgelb 860.
Sal Alembroth 613.
—— *amarum* 449.
—— *ammoniacum* 398.
—— *cornu cervi volatile* 404.
—— *microcosmicum* 405.
—— *mirabile Glauberi* 361.
—— *solubile urinae* 406.
Salicin 854.
Salicyl 839.
—— *aldehyd* 839.
—— *aminsäure* 840.
—— *imid* 840.
—— oxyd 839.
—— *säure* 839.
—— —— *anhydrid* 839.
—— *ursäure* 840.
Salicylate 839.
Salicylige Säure 839.
Saligenin 854.
Saliretin 854.
Salmiak 200. 398.
—— *geist* 205.
—— *spiritus* 205.
Salpeter 391.
—— *Chili-* 367.
—— *indischer* 393.
Salpeter, kubischer 367.
—— *Mauer-* 393. 435.
—— *Natron-* 367.
—— *roher* 393.
—— *säure* 212.
—— —— *-Aethyläther* 767.
—— —— *-Amyläther* 772.
—— —— *anhydrid* 211. 919.
—— —— *butyläther* 770.
—— —— *hydrat* 212. 565. 919.
—— —— *löst Metalle* 217.
—— —— *-Methyläther* 757.
—— —— *rauchende, rothe* 222.
—— —— *rohe* 212.
—— —— *wasserfreie* 211.
—— *salzsäure* 237.
—— *saures Ammoniumoxyd* 405.
—— —— *Baryt* 420.
—— —— *Beryllerde* 458.
—— —— *Bleioxyd* 605.
—— —— *Chromoxyd* 495.
—— —— *Eisenoxyd* 539.
—— —— *Kadmiumoxyd* 573.
—— —— *Kalk* 435.
—— —— *Kobaltoxydul* 545.
—— —— *Kupferoxyd* 589.
—— —— *Lithion* 409.
—— —— *Magnesia* 451.
—— —— *Manganoxydul* 515.
—— —— *Natron* 367.
—— —— *Nickeloxydul* 551.
—— —— *Platinoxyd* 671.
—— —— *Quecksilberoxyd* 625.
—— —— *Quecksilberoxydul* 622.
—— —— *Silberoxyd* 638.
—— —— *Strontian* 425.
—— —— *Thonerde* 479.
—— —— *Uranoxyd, Drittel-* 561.
—— —— *Uranoxydul* 559.
—— —— *Zinkoxyd* 571.
—— —— *Zinnoxyd* 657.
—— —— *Zinnoxydul* 654.
Salpetrige Säure, wasserfreie 223.
Salpetrigsäure-Aethyläther 767.
—— —— *anhydrid* 919.
—— —— *-Amyläther* 772.
—— —— *hydrat* 919.
—— —— *-Methyläther* 757.
—— *saures Ammoniumoxyd* 404.
—— —— *Kalk* 435.
—— —— *Natron* 367.
—— —— *Silberoxyd* 639.
Salz, Begriff des. 58.
—— *englisches* 449.

Salzbildner, Begriff drs. 169.
Salze, basische, Begriff drs. 262.
—— *neutrale, Begriff drs.* 262.
—— *saure, Begriff drs.* 166. 262.
—— *Verhalten drs. zu einander* 172.
—— *Verhalten drs. gegen Wasser* 164.
Salzsäure 56. 59. 563.
—— *rauchende* 62.
Sandstein 323.
Santonin 856.
Saphir 470.
Sarkosin 882.
Sauerkleesäure 822.
—— *salz* 822.
Sauerstoff 76.
—— *salze* 169.
Scheel 693.
Scheel'sches Grün 590. 784.
Scheelit 695.
Scheidewasser 213.
Schellack 869.
Schiessbaumwolle 851.
—— *pulver* 218. 392.
Schlacken 523. 717.
Schleimsäure 839.
—— *stoff* 801.
Schlippesches Salz 372.
Schmiedeeisen 522.
Schmierseifen 833.
Schminkweiss 684.
Schnellessigfabrikation 782.
Schnellfluss, Beaumé'scher 392.
—— *loth* 663.
Schörl 723.
Schriftblei 603.
tellur 685.
Schwarzgiltigerz 640.
—— *kupfer* 574.
Schwefel 129. 152.
—— *Bestimmung des.* 894.
—— *Wärme, spec. des.* 900.
Schwefeläther 759.
—— *äthyl* 763.
—— *alkohol* 317. 735.
—— *allyl* 800.
—— *aluminium* 473.
—— *ammonium* 400.
—— *antimon* 292.
—— —— *Dreifach-* 292.
—— —— *Fünffach-* 294.
—— *arsen, Dreifach-* 282.
—— —— *Fünffach-* 282.
—— —— *gelbes* 282.
—— —— *Zweifach-* 281.
—— —— *eisen* 535.
—— —— *kalium, Dreifach-* 395.
—— *barium, Einfach-* 414.
Schwefelblei 602.
—— *bor* 343.
—— *buttersäure* 792.
—— *calcium, Einfach-* 492.
—— *cetyl* 774.
—— -Chloroxyd 180.
—— chlorür 142.
—— *cyanallyl* 800.
—— —— *metalle* 747.
- dichlorid 143.
—— dioxyd 144.
—— —— *Verhalten des. zu Nitrogendioxyd* 229. 230.
—— —— *Verhalten des. zu Nitrogenmonoxyd* 229. 230.
—— diselenid 188.
—— *eisen* 533.
—— *kadmium* 572.
—— *kalium, Einfach-* 381.
—— —— *Fünffach-* 389.
—— —— *Zweifach-* 381.
—— *kies* 534.
—— *kohlenstoff, Einfach-* 317. 735.
—— —— *-Schwefelnatrium* 366.
—— —— *Zweifach-* 317. 735.
—— *kupfer* 582.
—— *mangan* 512.
—— *metalle, Fünffach-* 179.
—— *leber* 364.
—— *magnesium* 447.
—— *milch* 132. 180. 364.
—— *natrium* 356.
—— —— *Fünffach-* 363.
—— —— *-Schwefelkohlenstoff* 366.
—— —— *Zweifach-* 357.
—— und Nitrogen 236.
—— *platin* 671.
—— *quecksilber* 617.
—— *säure* 159.
—— —— *-Aethyläther* 766.
—— —— *anhydrid* 153. 920.
—— —— *Einfach gewässerte* 159.
—— —— *englische* 159.
—— —— *englische, Darstellung drs.* 230.
—— —— *hydrat* 159. 920.
—— —— *kammer, Process in drs.* 230.
—— —— *-Methyläther* 756.
—— —— *Nordhäuser* 177.
—— —— *rauchende* 177.
—— —— *wasserfreie* 153.
—— *saures Ammoniak* 401.
—— —— *Ammoniak-Aluminiumoxyd* 477.
—— —— *Ammoniak-Magnesia* 449.
Schwefelsaures Ammonium-Manganoxyd 514.
—— —— *Ammoniumoxyd* 400
—— —— *Baryt* 416. 417.
—— —— *Beryllerde* 457.
—— —— *Bleioxyd* 603.
—— —— *Chlor* 786.
—— —— *Chromoxyd-Ammoniak* 494.
—— —— *Chromoxyd - Kali* 494.
—— —— *Chromoxyd-Natron* 494.
—— —— *Eisenoxyd* 537.
—— —— *Eisenoxydul* 536.
—— —— *Kadmiumoxyd* 573.
—— —— *Kali* 388.
—— —— *Kali - Aluminiumoxyd* 476.
—— —— *Kali-Beryllerde* 457
—— —— *Kali-Magnesia* 449.
—— —— *Kali-Manganoxyd* 514.
—— —— *Kalk* 431. 432.
—— —— *Kobaltoxydul* 544.
—— —— *Kupferoxyd* 583.
—— —— *Lithion* 409.
—— —— *Magnesia* 448. 449.
—— —— *Manganoxydul* 513.
—— —— *Mangansesquioxyd* 514.
—— —— *Natron* 360. 362.
—— —— *Natron - Aluminiumoxyd* 477.
—— —— *Nickeloxydul* 550.
—— —— *Platinoxyd* 671.
—— —— *Quecksilberoxyd* 621.
—— —— *Silberoxyd* 636.
—— —— *Strontian* 424.
—— —— *Thonerde* 474.
—— —— *Uranoxydul* 559.
—— —— *Uransesquioxyd, Drittel-* 56[illegible].
—— —— *Zinkoxyd* 570.
—— —— *Zinnoxydul* 654.
—— —— *Zirconerde* 708.
—— *Silber* 635.
—— trioxyd 153.
—— —— *Verhalten des. zu Nitrogenmonoxyd* 229.
—— *uran* 558.
—— *wasser* 137.
—— *wasserstoff* 134. 563. 406.
—— —— *-Apparat von Kipp* 142.
—— —— *-Schwefelbarium* 415.
—— —— *-Schwefelkalium* 381.
—— —— *-Schwefelnatrium* 356.

Schwefelwasserstoff, Fünffach- 179.
—— *wismuth* 683.
—— *zinn* 652
Schweflige Säure, wässrige 149.
Schwefligsäureanhydrid 144. 921.
—— —— *hydrat* 149. 564. 921.
—— *saures Ammoniak* 402.
—— —— *Baryt* 416.
—— —— *Benzaldehyd - Natrium* 810.
—— —— *Beryllerde* 457.
—— —— *Bleioxyd* 603.
—— —— *Chromoxyd* 494.
—— —— *Eisenoxyd* 536.
—— —— *Eisenoxydul* 536.
—— —— *Kali* 388.
—— —— *Kalk* 431.
—— —— *Magnesia* 448.
—— —— *Manganoxydul* 514.
—— —— *Natron* 360.
—— —— *Nickeloxydul* 550.
—— —— *Quecksilberoxydul* 621.
—— —— *Salze* 149.
—— —— *Silberoxyd* 637.
—— —— *Thonerde* 474.
Schweinfurter Grün 590. 784.
Schweinschmalz 832.
Schwerspath 410. 416.
Schwermetalle, Begriff drs. 139. 505.
Sebacyl 825
—— *säure* 825.
Seesalz 348. 352.
Sefströmofen 506.
Seide 880.
Seife 798.
Seifen 833.
Seifensiederlauge 355.
Seignettesalz 837.
Selen 182.
—— *Mischungsgewicht* des. 184. 620.
—— *Wärme, spec. des.* 900.
Selenäthyl 764.
—— *blei* 603.
—— chlorid 184.
—— chlorür 184.
—— dioxyd 185.
—— disulfid 188.
—— *kupfer* 583.
—— *natrium* 357.
—— *quecksilber* 620.
—— *säurehydrat* 187. 564.
—— *saurer Baryt* 418.
—— —— *Magnesia* 450.
—— —— *Natron* 365.
—— —— *Salze* 187.
—— *silber* 636.
Selentrioxyd 187.
—— *wasserstoff* 183. 564.
Selenate 187.
Selenige Säure 185. 186.
Selenigsäureanhydrid 185.
—— —— *hydrat* 186.
—— *saurer Baryt* 418.
—— —— *Magnesia* 450.
—— —— *Natron* 365.
Selenite 185.
Selenüre 184.
Senföl 868.
—— *ätherisches* 800.
Serpentin 726.
Sicherheitsröhre 61.
Siedepunkt und Zusammensetzung 903.
Silber 562. 629.
—— *Mischungsgewicht* des. 384.
—— *Wärme, spec. des.* 900.
Silberacetat 784.
—— acetit 788.
—— acrylat 801.
—— amalgam 640.
—— -Amidosuccinat 825.
—— antimonat 640.
—— antimonür 636.
—— arsenat 639.
—— arsenit 639.
—— arsenür 636.
—— benzoat 809.
—— borate 640.
—— bromat 636.
—— *bromid* 633.
—— bromür 633.
—— butyrat 791.
—— carbonat 638.
—— chlorat 636.
—— chloret 636.
—— *chlorid* 631.
—— chlorür 631.
—— —— ammoniak 632.
—— chromate 640.
—— cyanür 741.
—— *fluorid* 634.
—— fluorür 634.
—— fulminat 763.
—— gruppe 562.
—— *hyperoxyd* 635.
—— iodat 636.
—— *iodid* 633.
—— iodür 633.
—— *legirungen* 610.
—— manganat 640.
—— meconat 842.
—— mellithylat 834.
—— monoselenid 636.
—— monoxyd 635.
—— *münzen* 641.
—— nitrat 638.
—— nitrit 639.
—— nitrür 636.
Silberoxalat 823.
—— oxür 634.
—— oxyd 634.
—— —— *acrylsaures* 801.
—— —— *antimonsaures* 640.
—— —— *arsenigsaures* 639.
—— —— *arsensaures* 639.
—— —— *benzoesaures* 809.
—— —— *borsaures* 640.
—— —— *bromsaures* 636.
—— —— *chlorsaures* 636.
—— —— *chromsaures* 640.
—— —— *essigsaures* 784.
—— —— *honigsteinsaurrs* 834.
—— —— *iodsaures* 636.
—— —— *kieselsaures* 638.
—— —— *knallsaures* 763.
—— —— *kohlensaures* 638.
—— —— *mangansaures* 640.
—— —— *meconsaures* 842.
—— —— *metaphosphorsaures* 639.
—— —— *oxalsaures* 823.
—— —— *paraphosphorsaures* 639.
—— —— *phosphorsaures* 639.
—— —— *pyrophosphorsaures* 639.
—— —— *salpetersaures* 638.
—— —— *salpetrigsaures* 639.
—— —— *schwefelsaures* 636.
—— —— *schwefligsaures* 637.
—— —— *succinaminsaures* 919.
—— —— *überchlorsaures* 636.
—— —— *unterschwefligsaures* 637.
—— *oxydul* 634.
—— phosphate 639.
—— phosphür 636.
—— selenür 636.
—— silicat 638.
—— silicofluorid 634.
—— sulfat 636.
—— sulfit 637.
—— sulfoantimonat 640.
—— —— antimonit 640.
—— —— arsenat 640.
—— —— arsenit 640.
—— —— sulfat 637.
—— sulfür 635.
—— *sulfuret* 635.
—— tellurür 636.
—— valerat 793.
Silicate 332. 714.
Silicium 298. 323. 707. 714.
—— *Mischungsgewicht des.* 330.
Siliciumchlorid 328. 714.
—— dichlorid 330.
—— —— iodid 330.

Siliciumdioxyd 331. 714.
—— — sulfid 335.
—— fluorid 324. 714.
—— *magnesia* 448.
—— oxyd 334.
—— *-Platin* 672.
—— sulfochlorid 335.
—— tetrabromid 330.
—— —— chlorid 328.
—— —— fluorid 324.
—— —— iodid 330.
—— *wasserstoff* 335.
Silicofluoride 326.
Silicüre 335.
Silvinsäure 869.
Sinapolin 886.
Sinnamin 868.
Skapolith 724.
Skolezit 728.
Skorodit 540.
Smalte 545.
Smirgel 470.
Soda 365.
—— *salz* 365.
Solanin 856.
Sorbit 850.
Sparteïn 843.
Spatheisenstein 538.
Speckstein 717.
Spectralanalyse 437.
—— *apparat* 437.
Spectren der Natrium- u. Calciumgruppe 437.
Speerkies 534.
Speisskobalt 544.
Sperma Ceti 797.
Spiegelbeleg 610. 663.
Spiessglanz 283.
—— —— *butter* 286.
—— —— *erz, Grau-* 283. 292.
—— —— —— *Roth-* 293.
—— —— —— *Weiss-* 287.
—— —— *glas* 293.
Spinell 473.
Spiraeaöl 839. 867.
Spiritus 761
—— *ferri chlorati aethereus* 528.
—— *nitri dulcis* 767.
—— *salis Ammoniaci causticus* 205.
—— *vini* 761.
Spirsäure 839.
Spodumen 407. 717.
Sprödglaserz 640.
Stabeisen 522.
Stärke 851.
—— *gummi* 852.
—— *zucker* 849.
Stärkmehl 851.
Stahl 523.
—— *damascirter* 523.
Stahlwässer 538.
Stannate 651. 654.
Stannoaethyl 765.
—— ammonchlorid 649.
—— chloride 649.
—— fluoride 650.
—— methyl 756.
Stannum 644.
Stannyl 661.
—— chlorid 660.
—— hydrat 659.
—— sulfat 661.
Stassfurthit 453.
Statuenbronze 663.
Status nascendi 216.
Staurolith 723.
Stearate 798.
Stearin 831.
—— *kerzen* 798.
—— *säure* 797.
Stearoptene 865.
Stearyl 777. 797.
Steingut 734.
Steinkohle 300.
—— *bildung* 893.
—— *destillation* 873.
—— *theer* 873. 875.
Steinöl 866.
—— *salz* 348. 352.
Stibaethyl 765.
—— aethyliumhydrat 765.
—— *amyl* 772.
—— *methyl* 755.
Stibium 283.
—— *sulfuratum nigrum* 292.
Stibyl 289
—— chlorür 289.
—— hydrat 289.
—— oxür 290.
—— sulfat 291.
Stickgas 193.
—— *stoff* 193.
—— —— *chrom* 492.
—— —— *eisen* 535.
—— —— *gold* 689.
—— —— *molybdän* 705.
—— —— *oxyd* 225. 919.
—— —— *oxydul* 233. 919.
—— —— *quecksilber* 620.
—— —— *silber* 636.
—— —— *titan* 713
—— —— *wasserstoff* 197.
Stilbit 726. 728.
Stocklack 869.
Stoff, Begriff des. 8.
Storax 869.
Strahlkies 534.
—— *stein* 729.
—— *zeolith* 728.
Stromeswärme, elektr., Begriff drs. 14.
Strontian 424.
—— *chromsaurer* 500.
Strontian, kohlensaurer 424.
—— *phosphorsaurer* 425.
—— *salpetersaurer* 425.
—— *schwefelsaurer* 424.
Strontianerde 424.
Strontianit 424.
Strontium 410. 421.
—— *Mischungsgewicht des.* 424.
Strontianbromür 424.
—— carbonat 424.
—— chlorür 422.
—— chromate 500.
—— fluorür 424.
—— -Hydrargidchlorür 613.
—— hydrat 424.
—— iodür 424.
—— oxür 424.
—— *oxyd* 424.
—— *spectrum* 441.
—— stannochlorid 649.
—— sulfat 424.
—— sulfür 424.
—— *-Zinnchlorid* 649.
Strychnin 845.
Stückgut 663.
Styracin 813.
Styrol 813.
Styron 813.
Styrylcinnamylat 813.
—— hydrat 813.
Suberyl 825.
Sublimation, Begriff drs. 68.
Succinamid 825 916. 918.
—— *aminsäure* 918.
—— imid 825.
Succinate 824.
Succinyl 815. 824.
—— *chlorür* 824.
—— oxychlorid 824.
—— oxyd 824.
Süsserde 454. 455.
Sulfate 155.
—— *Analyse drs.* 178.
—— *atomistische Formeln drs.* 167.
Sulfhydrate 137.
Sulfid 137.
Sulfid, arseniges 282.
—— *unterphosphoriges* 268.
Sulfite 149.
Sulfoaldehyd 789.
—— *antimonige Säure* 292.
—— *antimonigsäureanhydrid* 292.
—— antimonate 294.
—— antimonite 293.
—— *antimonsäureanhydrid* 294.
—— arsenate 283.
—— *arsenige Säure* 282.
—— arsenite 282.
—— *arsensäure* 282.

Sulfoaurate 689.
—— *benzol* 810.
—— *benzoylwasserstoff* 810.
—— carbonate 319. 735.
—— *cyanmethyl* 756.
—— —— *aethyl* 765.
—— cyanate 647.
—— *hypophosphorigsaure Salze* 269. 270.
—— *kohlensäure* 317. 735.
—— molybdate 704.
—— phosphate, Tetra- 270.
—— phosphite, Tetra- 270.
—— *phosphorsäure* 270.
—— *phosphorsaure Salze* 270.
—— phosphote 268. 269. 270.
—— platinate 672.
—— sulfate 179.
—— stannate 653. 662.
—— *unterphosphorigsäureanhydrid* 268.
—— vanadate 701.
—— vanadite 701.
—— wolframate 697.
—— *zinnsäure* 663.
—— *zinnsaure Salze* 662.
Sulfür 133.
—— *antimoniges* 292.
Sulfur auratum Antimonii 294. 295.
Sulfuryl 920.
Sulphur 129.
Sumpfgas 755.
Super- s. a. Ueber-.
Superoxyd 234.
Syenit 727.
Synaptase 881.
Synthese, Begriff drs. 6.
Syntonin 877.
Tafelspath 435.
Tagalit 718.
Talg 832.
—— *säure* 797.
Talk 717.
—— *erde* 447.
Tannin 857.
Tantal 692. 706.
Tantalit 706. 707.
Tartarus emeticus 837.
Tartraminsäure 837.
Tartramid 837.
Tartrate 835.
Tartronsäure 836.
Tartryl 835.
—— oxyd 836.
—— reihe 834.
—— verbindungen 835.
Taurin 788. 818. 890.
Taurocholsäure 890.
Tellur 188.
—— *Mischungsgewicht des.* 191.
Tellurăthyl 764.
Tellurbromid 189.
—— chlorid 189.
—— *chlorür* 189.
—— dioxyd 190.
—— disulfid 191.
—— gold 689.
—— iodid 190.
—— *kupfer* 583.
—— *natrium* 357.
—— *säurehydrat* 191. 564.
—— *saurer Baryt* 418.
—— —— *Magnesia* 450.
—— *silber* 636.
—— tetrabromid 189.
—— -chlorid 189.
—— —— fluorid 190.
—— —— iodid 190.
—— trioxyd 191.
—— trisulfid 191.
—— *wasserstoff* 189. 564.
Tellurate 191.
Tellurige Säure 190.
Tellurigsäureanhydrid 190.
—— —— *hydrat* 190.
—— *saure Magnesia* 450.
Tellurite 190.
Tellurüre 189.
Tension 99.
Tephroit 717.
Terbium 444. 503.
Terpin 865.
Terpentin 868.
—— *öl* 865.
Tetraaethylammoniumhydrat 764. 918.
—— —— ammoniumiodür 764.
—— —— —— oxydhydrat 918.
—— ammoniumphosphate 406.
—— bariumphosphat 421.
—— bleichromat 607.
—— —— nitrit 606.
—— calciumphosphat 436.
—— chloraethylchlorür 758.
—— chromidphosphat 495.
—— hydragidnitrat 626.
—— —— phosphat 627.
—— hydrargoarsenat 628.
—— —— nitrat 623.
—— hydriumphosphat 259. 565. 922.
—— kaliumantimonat 396.
—— —— phosphat 394.
—— —— sulfantimonat 397.
—— kupferphosphat 590.
—— magniumphosphat 452.
—— methylammoniumhydrat 754.
—— —— —— iodür 754.
—— —— —— oxydhydrat 754.
Tetramethylarsenammoniumiodür 755.
—— natriumphosphat 369.
—— phosphate 258. 271. 590.
—— phosphoroxür 267. 270.
—— phosphorsulfür 268. 270.
—— silberphosphat 639.
—— stibylnitrat 291.
—— sulfophosphate 270. 271.
—— —— phosphite 270.
—— —— sulfate 179.
—— *thionsäure* 364.
—— —— *saurer Baryt* 417.
—— —— *saures Kali* 389.
—— —— —— *Natron* 364.
Tetryl 769.
Thalit 719.
Theeïn 846.
Theer 872.
Theilchen, kleinste, s. Atom.
Thenard's Blau 543.
Thenardit 360.
Theobromin 846.
Theorie, atomistische 23.
—— *thermo-elektrische* 17.
Therbium 444.
Thermo-elektrische Theorie 17.
Thermometer 96.
Thiacetsäure 786.
—— *-Aethyläther* 786.
—— *anhydrid* 786.
Thialdin 788.
Thialdiniumchlorür 788.
—— nitrat 788.
Thieranatomie, Objekt drs. 2.
—— *chemie, Begriff drs.* 2.
—— *öl* 875.
—— *physiologie, Begriff drs.* 2.
Thionursäure 888.
Thiosinnamin 868.
Thonerde 470.
—— *-Ammoniak schwefelsaures* 477.
—— *antimonsaure* 480.
—— *arsensaure* 480.
—— *borsaure* 480.
—— *chromsaure* 500.
—— *honigsteinsaure* 834.
—— *hydrat* 471.
—— *kohlensaure* 478.
—— *kieselsaure* 478.
—— *-Kali, schwefelsaures* 476.
—— *-Natron, schwefelsaures* 477.
—— *oxalsaure* 823.
—— *phosphorsaure* 479.
—— *salpetersaure* 479.
—— *schwefelsaure* 474.
—— *schwefligsaure* 474.
—— *überchlorsaure* 474.
Thonwaaren 734.
Thorit 502. 724.

Thorium 444. 502.
Thymianöl 867.
Thymol 867.
Tiefschwefelsaures Natron 364.
Tinkal 373.
Titan 707. 709.
—— *Mischungsgewicht des.* 709.
Titanchlorid 709.
—— -*Wärme, spec.* 902.
—— dioxyd 710.
—— -*Wärme, spec.* 901.
—— disulfid 713.
—— *eisen* 712.
—— fluorid 710.
—— gruppe 707.
—— nitrüre 713.
—— oxyd 713.
—— *säure* 710.
—— —— *hydrat* 711.
—— *salze* 712.
—— *saure Salze* 711.
—— *sesquioxyd* 713.
Titanate 711.
Titanium 709.
Tolen 869.
Tolubalsam 869.
Toluidin 806.
Toluol 806. 904.
Tolursäure 812.
Toluyl 807. 812.
—— *säure* 812.
Torfbildung 893.
Traganthgummi 852.
Tralle's Alkoholometer 761.
Traubensäure 838.
—— zucker 848.
Triacetin 830.
— *aethylamin* 764. 909.
— —— antimonür 765.
— —— arsenür 765.
— —— *arsin* 765.
— —— nitrür 764.
— —— *phosphür* 765.
— allylnitrür 800.
— aluminidphosphat 479.
— ammoniumphosphat 405.
— *amylstibin* 772.
— arsenate 281.
— bariumarsenat 421.
— —— phosphat 420.
— bleiacetat 783.
— —— arsenat 606.
— —— nitrat 605.
— —— nitrit 606.
— —— phosphat 605.
— —— sulfoantimonat 607.
— *bromhydrin* 826. 830.
— —— *phenylalkohol* 804.
— —— phenylhydrat 804.
— *caproylamin* 773.
— calciumphosphat 435.
— —— phosphür 430.
Tricetylamin 774.
— chloraethylchlorür 758.
— —— *anilin* 805.
— —— *elayl* 817.
— —— *elaylchlorür* 817.
— —— *essigsäure* 785.
— —— *hydrin* 830.
— —— methylchlorür 751.
— —— phenyl-Dihydriumnitrür 805.
— chromidphosphat 495.
— ferrophosphat 539.
— hydrargid-Hydrargidammonnitrat 627.
— —— nitrat 626.
— —— nitrür 620.
— —— phosphür 620.
— hydrargo-Hydriumnitrat 625.
— hydriumantimonat 292. 565.
— —— arsenat 281. 565.
— —— nitrat 217. 565.
— —— nitrür 199. 564.
— —— phosphat 254. 565. 922.
— —— phosphit 285.
— —— phosphot 267.
— —— phosphür s. Hydriumphosphür.
— kaliumarsenat 395.
— —— phosphat 394.
— —— sulfoarsenat 395.
— kobaltarsenat 545.
— kupferacetat 784.
— —— antimonat 591.
— —— antimonür 583.
— —— arsenür 583.
— —— nitrat 589.
— —— phosphür 583.
— laurin 831.
— lithiumphosphat 409.
— magniumphosphat 451.
— *methylamin* 753.
— —— antimonür 755.
— —— arsenür 755.
— —— arsin 755.
— —— nitrür 753.
— —— *phosphin* 754.
— —— phosphür 754.
— *morphie* 710.
— natriumarsenat 370.
— —— nitrür 358.
— —— phosphat 368.
— —— phosphot 370.
— —— sulfarsenat 371.
— *nitrophenylalkohol* 804.
— —— —— -Dihydriumnitrür 805.
— —— —— hydrat 804.
— —— —— säure 804.
— *ode, elektronegative* 36. 193. 296.
Triode, elektropositive 37.
— *olein* 831.
— *palmitin* 831.
— phosphate 256. 270.
— phosphite 265. 270.
— phosphote 267. 270.
— *phyllin* 407.
—— silberarsenat 639.
— —— arsenit 639.
— —— phosphat 639.
— —— sulfoantimonat 640.
— —— —— antimonit 640.
— —— —— arsenat 940.
— —— —— arsenit 640.
— *stearin* 831.
— sulfantimonate 294.
— *thionsäure* 389.
— —— *saures Kali* 389.
— —— —— *Natron* 389.
Tripelphosphat 452.
Trityl 768.
—— *alkohol* 768.
Trona 366.
Tropfen, Hoffmannsche 760.
Tropfstein 434.
Türkischroth 859.
Tungstein 694. 695.
—— —— *metall* 693.
—— —— *säure* 693.
Tungsten 693.
Tungstène 693.
Turmalin 720.
Turnbull's Blau 743.
Turpethum minerale 621.
Typen 904.
—— *abgeleitete* 906.
—— *gemischte* 906.
—— *multiple* 907.
—— *secundäre* 907.
—— *tertiäre* 907.
Typenlehre 904.
—— *theorie* 904.
Tyrosin 876. 883.
Ueberbromsaures Kali 387.
—— *chlorsäurehydrat* 116. 564.
—— —— *saures Ammoniumoxyd* 400.
—— —— —— *Eisenoxydul* 536.
—— —— —— *Kali* 387.
—— —— —— *Lithion* 409.
—— —— —— *Manganoxydul* 513.
—— —— —— *Natron* 357.
—— —— —— *Salze* 114. 116
—— —— —— *Silberoxyd* 636.
—— —— —— *Thonerde* 474.
—— *iodsäurehydrat* 128 564.
—— —— *saures Kali* 387.
—— —— —— *Lithion* 409.
—— —— —— *Salze* 127.

Uebermangansäure 519.
—— —— saures Ammoniak 519.
—— —— —— Kali 518.
—— —— Natron 519.
—— oxyd s. Superoxyd 234.
Ultramarin 733.
Unionit 719.
Unschlitt 832.
Unterchlorige Säure 106. 123.
—— —— -Hydrat drs. 109.
—— chlorigsaures Ammoniumoxyd 400.
—— —— Baryt 416.
—— —— —— Kali 382.
—— —— —— Kalk 430.
—— —— —— Magnesia 448.
—— —— —— Natron 358.
—— —— säureanhydrid 119.
—— niob 706.
—— —— chlorid 705.
—— —— säure 705.
—— phosphorige Säure, Hydrat drs. 267. 270.
—— —— Sulfid 268.
—— phosphorigsaures Ammoniumoxyd 405.
—— —— —— Baryt 420.
—— —— —— Kali 394.
—— —— —— Kalk 435.
—— —— —— Natron 370.
—— —— —— Salze 269. 270.
—— salpetersäure 219. 225. 920.
—— schwefelsäure 364.
—— —— saures Manganoxydul 514.
—— schweflige Säure 363.
—— schweflgsaures Kali 388.
—— —— —— Natron 362.
—— —— —— Silberoxyd 637.
Uran 504. 552.
—— bromür 553.
—— carbonat 559.
—— chlorid, basisches 559.
—— chlorür 552.
—— hydrat 557.
—— iodür 553.
—— nitrat 559.
—— ocker 557.
—— oxür 553.
—— oxychlorid 559.
—— oxyd 554.
—— oxyd, Drittelsalpetersaures 561.
—— —— oxydul 558.
—— oxydul 553.
—— —— hydrat 557.
—— —— kohlensaures 559.
—— —— phosphorsaures 559.
—— —— salpetersaures 559.
—— —— schwefelsaures 559.
Uranpecherz 552. 558.
—— phosphate 559.
—— sesquioxyd 557.
—— —— Dritteschwefelsaures 560.
—— sulfat 559.
—— sulfür 558
—— -Uranyloxür 557. 558.
—— vitriol 559.
Uranyl 555.
—— -Ammoniumcarbonat 560.
—— arsenate 562.
—— borat 562
—— bromür 560.
—— -Calciumphosphat 562.
—— carbonat 560.
—— chlorat 560.
—— chlorür 555. 559.
—— hydrat 557.
—— -Kaliumcarbonat 561.
—— -Natriumoxür 558.
—— nitrat 555. 561.
—— oxür 555. 557.
—— silicat 561.
—— sulfat 555. 560.
—— -Kupferphosphat 562.
—— -Uransulfat 560.
Urao 366.
Urate 886.
—— Nachweis drs. 889.
Urkalk 434.
Uwarowit 718.
Valeramid 793.
Valerate 792.
Valeriansäure 792.
Valerin 831.
Valeron 793.
Valeryl 777. 792.
—— oxychlorid 792.
—— oxyd 792.
Valeriansäureanhydrid 792.
Vanad 622. 698.
—— Mischungsgewicht des. 699.
Vanadchlorid 698.
—— dinitrat 699.
—— fluorid 698.
—— monosulfid 701.
—— monoxyd 699.
—— nitrür 701.
—— oxür 699.
—— oxydsalze 699.
—— saure Salze 700.
—— säureanhydrid 699.
—— —— hydrat 700.
—— suboxyd 699.
—— sulfat 699.
—— trichlorid 698.
—— —fluorid 698.
—— — sulfid 701.
—— — oxyd 699.
Vanadate 700.
Vanadige Säure 699.
Vanadinbleierz 701.
Vanadite 699.
Vanadium 698.
Vanadofluoride 698.
Varecsoda 365. 377.
Veratrin 846.
Verdunsten, Begriff des. 99.
Vereinigung, chem. 3
—— chem., s. Synthese.
—— durch Elektricität bewirkt 12.
—— der Gase nach bestimmten Volumen 31.
—— der Körper nach bestimmten Quantitäten 7.
—— durch Wärme bewirkt 4.
Vergolden 690. 746.
Vermoderung 893.
Verseifung 828.
Versilbern 641. 741.
Verwesung 892.
Verzinnung 645. 663.
Villarsit 726.
Vitriol, Eisen- 536.
—— gemischter 585.
—— Kupfer- 583.
—— Salzburger 585.
—— Uran- 559.
—— Zink- 570.
Vitriolbleierz 603.
—— öl 1[illegible]9.
—— — Nordhäuser 177.
Vivianit 539.
Volumformeln 31.
Wachholderöl 866.
Wachs, Bienen- 774. 797. 798.
—— chinesisches 774. 798. 799.
Wärme, Einfluss drs. auf das chem. Verhalten der Körper 3.
—— elektr. Aequivalent drs. 11.
—— spec., und Mischungsgewicht 899.
Wärmeeinheit, Begriff drs. 14. 91.
Waid 861.
Wallrath 774. 797.
Wasser 82. 563.
—— Decrepitations- 352.
—— destillirtes 94.
—— Elektrolyse des. 10.
—— hartes 833.
—— Hydrat- 105.
—— Krysall- 110. 165.
—— Quell- 94.
—— Tension des. 99.
—— weiches 833.
Wasserblei 702. 704.

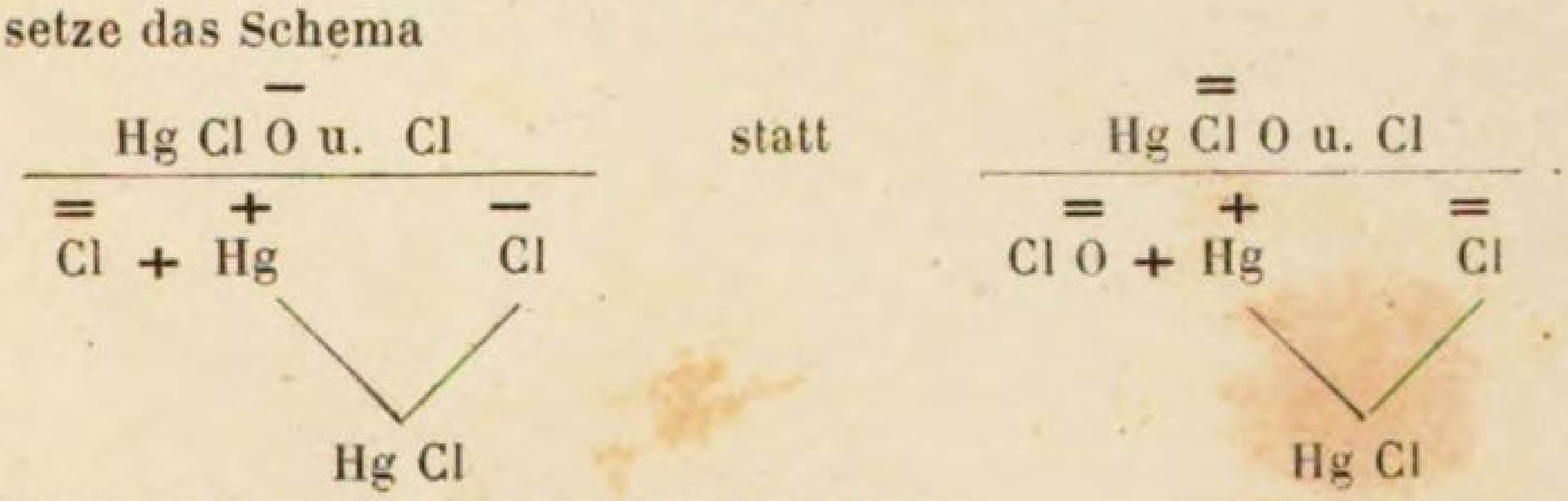
Wasserglas 367. 391.
—— *kies* 534.
—— *stoff* 43. 563.
—— —— *hyperoxyd* 106.
—— —— *sulfid* 134.
—— —— *typus* 904.
—— *typus* 904.
Wawellit 479.
Wein 762.
—— *geist* 761.
—— *säure* 836.
—— —— *-Aethyläther* 838.
—— —— *anhydrid* 836.
—— *schwefelsäure* 766.
—— *stein* 837.
—— —— *säure* 836.
Weissbleierz 597. 604.
—— *nickelerz* 550.
—— *spiessglanzerz* 287.
Wesen, lebendes, Begriff des. 2.
Wichtisit 717.
Willemit 717.
Wismuth 679.
—— *Mischungsgew. des.* 682.
—— *Wärme, spec. des.* 900.
Wismuthbromid 682.
—— chlorid 681.
—— fluorid 682.
—— *glanz* 679. 683.
—— —— *hydrat* 682. 827.
—— iodid 682.
—— *legirungen* 685.
—— monoxyd 683.
—— trinitrat 683.
—— ocker 679. 682.
—— oxychlorid 682.
—— oxyd 682.
—— hydrat 682.
—— —— *salpetersaures* 683.
—— —— *basisches* 684.
—— —— *schwefelsaures, basisches* 684. 685.
—— —— *Wärme, spec.* 901.
—— pentoxyd 683.
—— *oxydul* 683.
—— sulfid 683.
—— trisulfat 684.
—— oxynitrat 684.
—— —— phosphat 685.
—— —— sulfat 684.
—— *säure* 682.
—— —— *anhydrid* 683.
—— *saure Salze* 683.
Witherit 410. 419.
Wolfram 692. 693.
—— *u. die elektroneg. Triode* 697.
—— (*Mineral*) 694. 695.
—— *Mischungsgew. des.* 694.
Wolframbromide 694.
—— dichlorid 694.
—— monsulfid 696.
—— —— oxyd, blaues 696.
Wolframonosulfid braunes 696.
—— oxychlorid 696.
—— *oxyd, blaues* 696.
—— —— *braunes* 696.
—— —— *Wärme, spec. des.* 901.
—— *säure* 694.
—— —— *Hydrat drs.* 695.
—— sulfid 697.
—— *sulfuret* 696.
—— trichlorid 694.
—— — fluorid 694.
—— — oxyd 694.
—— — sulfid 697.
Wolframate 694.
Wolframium 693.
Wollastonit 435. 716.
Wolle 880.
Wundwasser, Goulard'sches 783.
Xanthin 883.
Xantogensäure 767.
Xylochlor 728.
Xyloïdin 851.
Xylol 806. 904.
Xylyl 807.
Xylylamin 806.
—— -Dihydriumnitrür 806.
—— *wasserstoff* 806.
Yttergranat 718.
Ytterit 504.
Yttrium 444. 503.
Zeichen, chem. 28.
Zersetzung, chem. s. Analyse.
—— *elektrische s. Elektrolyse.*
—— *durch Wärme* 5.
—— —— *Fäulniss* 892.
Ziegel 734.
Zimmtalkohol 813.
—— *öl* 813. 866.
—— *säure* 813.
—— —— *anhydrid* 812.
—— —— *-Zimmtäther* 813.
Zincum 565.
Zink 562. 565.
—— *Mischungsgew. des.* 571.
—— *Wärme, spec* 900.
Zinkaethyl 765.
—— -Aluminidoxür 568.
—— amalgam 610. 629.
—— -Ammoniumchlorür 567
—— —— sulfat 570.
—— amyl 773.
—— antimonür 569.
—— arsenat 571.
—— arsenür 569.
—— *blende* 565. 569.
—— borat 571.
—— bromat 569.
—— bromür 567.
—— carbonat 570.
—— chlorat 569.
—— chlorür 566.
Zinkfluorür 567.
—— hydrat 568.
—— iodat 569.
—— iodür 567.
—— -Kaliumchloür 567.
—— -Kaliumoxür 568.
—— —— sulfat 570.
—— lactat 821.
—— -Magniumsulfat 570.
—— methyl 756.
—— -Nickelsulfat 570.
—— nitrat 571.
—— oxür 567.
—— —— *Wärme, spec. des.* 901.
—— *oxyd* 567.
—— —— *arsensaures* 571.
—— —— *borsaures* 571.
—— —— *bromsaures* 569.
—— —— *chlorsaures* 569.
—— —— *dithionigsaures* 570
—— —— *hydrat* 568.
—— —— *iodsaures* 569.
—— —— *kieselsaures* 570.
—— —— *kohlensaures* 570.
—— —— *milchsaures* 821.
—— —— *phosphorsaures* 571.
—— —— *salpetersaures* 571.
—— —— *schwefelsaures* 570.
—— phosphate 571.
—— phosphür 569.
—— silicate 570. 723.
—— silicofluorid 567.
—— *spath* 565.
—— *suboxyd* 567.
—— sulfat 570.
—— sulfit 569.
—— sulfosulfat 570.
—— sulfür 569.
—— valerat 793.
—— *vitriol* 570.
Zinn 642. 644.
—— *Mischungsgew. des.* 664.
—— *Wärme, spec.* 900.
Zinnaethyl 765.
—— amalgam 610. 663.
—— antimonür 653.
—— arsenür 653.
—— *baum* 644.
—— borat 654.
—— bromid 950.
—— bromür 650.
—— carbonate 654.
—— chlorat 654.
—— chlorid 647. 687.
—— —— *Wärme, spec.* 902.
—— chlorür 646.
—— *composition* 649.
—— dichromat 658.
—— disulfat 658.
—— fluorid 650.
—— fluorür 650.
—— gruppe 642.

Zinnhydrat 651.
—— iodat 654.
—— iodid 650.
—— iodür 650.
—— *kies* 644.
—— *legirungen* 663.
—— *methyl* 756.
—— nitrat 954.
—— oxyd 651.
—— *oxyd, Wärme, spec. des.* 901.
—— —— *chromsaures* 658.
—— —— *hydrat* 655.
—— —— *hydrat b-,* 659.
—— —— —— *anomales* 659.
—— —— *salpetersaures* 657.
—— —— *schwefelsaures* 658.
—— *oxydul, borsaures* 654.
—— —— *chlorsaures* 654.
—— —— *hydrat* 651.
—— —— *iodsaures* 654.
Zinnoxydul kieselsaures 654.
—— —— *kohlensaures* 654.
—— —— *phosphorsaures* 654.
—— —— *salpetersaures* 654.
—— —— *schwefelsaures* 654.
—— phosphate 654.
—— *säureanhydrid* 651.
—— —— *hydrat* 655.
—— *saure Salze* 651. 654.
—— *sesquioxyd* 959.
—— silicate 654.
—— silicofluorid 650.
—— *solution* 649.
—— stannat 659.
—— *stein* 944. 651.
—— sulfat 654.
—— sulfid 652.
—— sulfür 652.
—— tetranitrat 657.
Zinnober 917.
—— *natürlicher* 608.
Zircon 709.
—— chlorid 707.
—— dioxyd 708.
—— *erde* 708.
—— fluorid 708.
—— sulfat 708.
Zirconium 707.
Zoisit 718.
Zoochemie s. Thierchemie.
— *logie, Objekt drs.* 2.
— *tomie s. Thieranatomie.*
Zuckerarten 847.
Zuckersäure 839. 848.
Zündhütchen 763.
Zündmaschine, Döberciners's 88. 666.
Zusammensetzung, chem. s. Synthese.
—— *u. Siedepunkt* 903.
Zweifach-Schwefelarsen 282.
—— —— *kohlenstoff* 317. 735.

Druck von Breitkopf und Härtel in Leipzig.

Druckfehler und Verbesserungen.

Seite 7 Zeile 14 von oben setze Quantitäten statt Qualitäten.
- 10 - 18 - - - Kation statt Kathion.
- 11 - 19 - - - Elektrolyse statt Eleklyse.
- 14 - 7 - - - sowie 8 Gwthe. statt sowie 1 Gwth.
- 21 - 16 - unten - Es statt Er.
- 23 - 2 - - - entfernen statt einfernen.
- 26 - 19 - - - Wasserstoff statt Sauerstoff.
- 32 - 1 - oben - Wasserstoff statt Wasser.
- 36 - 3 - - - Tellur statt Tullur.
- 39 - 32 - unten - Mo | 46 statt Mo* | 92
- — - 29 - - - Nb | 97,8 - Nb | 48,9
- — - 23 - - - Rh | 104 - Rh | 52
- — - 22 - - - Ru | 104 - Ru | 52
- — - 8 - - - V | 68,5 - V* | 137
- — - 6 - - - Bi | 208 - Bi | 104
- — - 5 - - - W | 92 - W* | 184
- — - 1 - - - Zr | 90 - Zr | 33,5.
- 50 - 11 - - - desselben nur 1 Mgt. statt desselben 1 Mgt.
- 78 - 12 - oben - Manganoxygenverbindung statt Manganoxydverbindung.
- 105 - 7. u. 12 von unten setze Me_2O statt Mn_2O.
- 108 setze das Schema



- 108 Zeile 14 von unten setze 43,02 statt 41,5.
- 117 - 18 u. 19 von oben setze Na statt K.
- 118 - 1 von unten setze Cl_2O_3 statt Cl_2Cl_3
- 120 - 17 - oben - Na statt K.
- 162 - 8 - - - Anode statt Kathode.
- 165 - 19 - unten - Chlorüren statt Chloroxüren.
- 171 - 1 - oben - Auffassung von Salz statt Auffassung der Begriffe von Salz . . .
- 226 - 9 - unten - Oxygen statt Luft.

Seite	228	Zeile	7	von	unten	setze	Kathode statt Anode.	
-	236	-	19	-	-	-	Untersalpetersäure statt Salpetersäure.	
-	268	-	6	-	-	-	Phosphoten statt Phosphaten.	
-	280	-	12	-	oben	-	Arsentrioxyd statt Arsentrichlorid.	
-	282	-	3	-	unten	-	Arsenpentoxyds statt Arsenpentasulfids.	
-	301	-	20	-	oben	-	Metallen statt Elementen.	
-	303	-	4	-	unten	-	in 1 Vol. Monoxyd statt in Vol. Oxyd.	
-	317	-	18	-	-	-	CS statt C_2S.	
-	354	-	16	-	oben	-	$NaBF_4$ statt Na_2BF_4.	
-	380	-	12	-	unten	-	Hydraten statt Salzen.	
-	443	-	10	-	-	-	Milligramme statt Kilogramme.	
-	493	-	10	-	-	-	$H_2, Cr_4(Cl_2)_3O$ statt $C_2, Cr_4(Cl_2)_3O$.	
-	736	-	2	-	oben	-	Nitrogen statt Cyan.	
-	748	-	18	-	unten	-	$(H_3C)I$ statt $(H_3N)I$.	
-	766	-	4	-	-	-	$(H_5C_2)_2CO_3$ statt $(H_5O_2)_2O$.	
-	817	-	11	-	-	-	$(H_4C_2)(H_3C_2, O_2)_2$ statt $(H_4C_2)(H_3C_2, (O_2)_2$.	
-	877	-	19	-	oben	-	Kaliumsulfat statt Kaliumhydrat.	
-	881	-	20	-	-	-	Diastase statt Diatase.	
-	909	-	22	-	unten	-	soweit statt somit.	

Bayerische Staatsbibliothek München

Buchbinderei
Theo Storfing
8260 Altmühld

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Hiller, Ferdinand

Lehrbuch der Chemie Mit 171 Originalzeichnungen in Holzschnitt u. 1 Tafel in Farbendruck

Leipzig (1861 -) 1863

Chem. 144 i
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072907-4